MAY 17 1937

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

178. BAND HEFT 5 APRIL 1937

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Fritz Eisenlohr und *Alfons Metzner*, Über die cis-Zimtsäuren. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 1. 37) 339

Fritz Eisenlohr und *Alfons Metzner*, Die Dipolmomente der Chalkone und β-Äthoxychalkone. (Eingegangen am 20. 1. 37) 350

St. v. Náray-Szabó, Adsorption und Überspannung. (Eingegangen am 19. 1. 37) 355

Kurt Wickert, Allgemeine Betrachtungen über Lösungsmittel, Säuren, Basen und Salze. (Eingegangen am 27. 1. 37) 361

A. Thiel, Zur Frage nach einer „anschaulichen" Deutung der Osmose und des osmotischen Druckes. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 3. 2. 37) 374

P. Harteck und *E. Roeder*, Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 1. 37) 389

Bücherschau.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques 407

I. Joliot-Curie, H. Grinberg, R.-J. Walen, Données Numériques sur la Radioactivité. Physique Nucléaire. Transmutations. Neutrons. Positrons 408

E. Darmois, Données Numériques sur le Pouvoir Rotatoire 408

M. Magat, Données Numériques sur l'Effet Raman. Spectres. Intensités. Modes de Vibration 409

J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik und Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete 410

Bilz, H., Qualitative Analyse anorganischer Substanzen. 13. und 14. Aufl. 410

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Jakob Schramm, Der eutektische und peritektische Erstarrungsvorgang mit dem Freiheitsgrade 1 in Dreistofflegierungen. (Mit 25 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 37.)

Y. Kauko und *A. Airola*, Über den p_H-Wert der Bezugslösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 37.)

Hans Dostal und *Walter Jorde*, Über die thermische Polymerisation von Styrol. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 37.)

Sonja Boas-Traube, Über die Gültigkeit der Traubeschen Regel für die Grenzfläche flüssig|flüssig. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 37.)

K. L. Wolf und *H. Frahm*, Über ein Kalorimeter zur Ausführung von Messungen mit Flüssigkeiten großen Dampfdrucks. (Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. 3. 37.)

Alfons Klemenc und *Robert Eder*, Glimmlicht-Elektrolyse. VI. Das Verhalten der Chlorsäure, Perchlorsäure und deren Alkalisalze. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 37.)

H. Veith und *E. Schröder*, Schmelzdiagramme einiger binärer Systeme aus kondensierten Gasen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 37.)

A. Stern und *Franziska Pruckner*, Zur Lichtabsorption der Imido-Porphyrine. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 3. 37.)

Edmund Schjänberg, Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung einiger Pentensäureester. (Eingegangen am 10. 3. 37.)

Edmund Schjänberg, Die Hydrierungswärmen einiger ungesättigter Ester. (Eingegangen am 10. 3. 37.)

Über die cis-Zimtsäuren. II[1]).

Von

Fritz Eisenlohr und **Alfons Metzner.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 37.)

Entgegen dem Verhalten der cis-Zimtsäuren[2]) in schmelzflüssiger Form (fritterfiltrierte Schmelzen) bleibt in Lösung die spezifische, struktur-chemisch verschiedene, also isomere Form erhalten.

Es zeigt die niedrigst schmelzende cis-Zimtsäure (42°-Säure) die niedrigste Verbrennungswärme mit 7046 cal/g, die höchstschmelzende Form (68°-Säure) den höchsten Wert mit 7071 cal/g. Zwischen beiden liegt die Verbrennungswärme der 58°-Säure mit 7055 cal/g.

Die Einwirkung von Druck überführt die 68°-Säure in die Verbindung des Smp. 58°. Bei höheren Drucken und längerer Einwirkungszeit wird schließlich die 42°-Säure erzielt.

Die Diagramme der Auftaupunkte und Schmelzpunkte für die Systeme trans-Zimtsäure—42°-cis-Säure und trans-Zimtsäure—58°-cis-Säure zeigen in Ergänzung des bereits früher veröffentlichten Diagramms des dritten Systems (mit 68°-cis-Säure), daß die drei Systeme im Gegensatz zu den Ansichten DE JONGS[3]) grundverschieden sind.

Es sprechen alle Beobachtungen für das Vorliegen von Isomerie in fester und gelöster Form dieser drei cis-Zimtsäuren. Dagegen gehen die drei Isomeren im Falle der Schmelzflüssigkeit einheitlich in die Form geringsten Energieinhalts über, die in festem und gelöstem Zustand der 42°-Säure entspricht.

Eine Arbeit von J. MEYER und PFAFF[4]), welche in den früheren Darlegungen[5]) noch nicht berücksichtigt wurde, beschäftigt sich mit der Entkeimung der geschmolzenen cis-Zimtsäuren, indem diese Schmelzen durch die SCHOTTschen Fritter Nr. 5 geschickt werden. Diese Schmelzen bleiben nach der Abkühlung beliebig lange flüssig, einerlei ob sie aus der 42°-Säure, der 58°- oder 68°-Säure entstanden sind; aus ihnen gewinnt man durch Animpfen jede beliebige dieser cis-Zimtsäuren. Freiwillige Ausscheidung (— etwa durch Kratzen mit

[1]) Erste Arbeit: EISENLOHR und HASS, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 249. [2]) Es werden hier nur die drei stabil-faßbaren cis-Zimtsäuren der Smp. 42°, 58° und 68° behandelt. Über eine vierte instabile Form vom Smp. 32° vgl. WEYGAND und BAUMGÄRTEL (Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 695, sowie EISENLOHR und HASS, loc. cit., S. 253, Anm. [3]) DE JONG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929) 1092; **49** (1930) 216. [4]) MEYER, J. und PFAFF, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 382. [5]) EISENLOHR und HASS, loc. cit.

dem Glasstab angeregt —) führt in allen Fällen zur 42°-Säure. Diese Versuche wurden von J. Meyer und Pfaff mit dem gleichen Erfolg auch auf Verbindungen vom Typus des Chalkons übertragen.

Die Tatsache der nachgewiesenen Identität der Schmelzen, gleichgültig von welcher Form der Säuren (oder Chalkone) man ausgeht, veranlassen J. Meyer und Pfaff aufs neue das Vorliegen der Isomerie in den genannten Reihen auszuschließen und allein Erscheinungen der Polymorphie für das Auftreten einer Mehrzahl von Formen verantwortlich zu machen. Dahin hatte sich unter anderen für die cis-Zimtsäuren schon früher eine Arbeit von J. Meyer und Pukall[1]) ausgesprochen, diese Tatsache aus anderen Gründen folgernd, während besonders Weygand und seine Schüler das Vorliegen von reinen Polymorphieerscheinungen im Gebiet der Chalkone und deren Derivate vertreten. Für die cis-Zimtsäuren waren im Gegensatz hierzu Eisenlohr und Hass[2]) zur Ansicht gekommen, daß Isomerie vorliegt. Auf Grund der Beobachtungen von J. Meyer und Pfaff war die Frage erneut zu überprüfen.

I. Die Frage nach der Form der cis-Säuren in Lösung.

Der Folgerung von J. Meyer und Pfaff wird man nur dann unbedingt beipflichten können, wenn sich ebenso wie für die schmelzflüssige Form der Säuren der Identitätsnachweis für die gelösten Moleküle führen läßt.

Zunächst bestätigten unsere Versuche unbedingt die Beobachtungen der genannten Autoren an Schmelzen, welche die Schottschen Fritter Nr. 5 passiert hatten. Diese Methode bildet ein überaus wertvolles Hilfsmittel zur Isolierung der reinen Formen in der Reihe der cis-Zimtsäuren wie der der Chalkone (vgl. S. 348). Dagegen geben unsere Filtrationsversuche — fürs Erste bei den cis-Zimtsäuren durchgeführt — ein ganz anderes Bild, sowie wir dazu übergingen, die filtrierten Schmelzen in vorgelegte Lösungen der verschiedenen cis-Säuren einlaufen zu lassen. Übersättigungserscheinungen blieben hierbei ausgeschlossen. Es wurde dabei unter größtmöglichen Bedingungen der Vorsicht gearbeitet, um unliebsame Keimwirkungen auszuschließen.

Benutzt wurde ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Fritter Nr. 5, das sich in einem Dampfmantel befindet; das am oberen Ende mit

[1]) Meyer, J. und Pukall, Z. physik. Chem. (A) **145** (1929) 360. [2]) Eisenlohr und Hass, loc. cit., S. 263.

einem Wattebausch verschlossene Glasrohr endet kurz über der vorgelegten Lösung der betreffenden Säure in Äthyläther, Petroläther oder Ligroin. Die Versuche wurden sämtlich mehrere Male wiederholt. Durch Absaugen wird die Lösung sodann genügend weit konzentriert. Im Falle der 42°-Säure wird mit einem sorgfältig von Keimen befreitem Glasstab die Kristallisation ausgelöst. Die eindeutigen Ergebnisse lassen sich aus der Zusammenstellung ersehen:

Vorgelegt	Eingesaugte Schmelze von	Erhalten	Durch Wegdunsten und ev. Reiben mit dem Glasstab schied sich aus
Äthyläther	42°-Säure	Lösung	42°-Säure
Ligroin	42°-Säure	Lösung	42°-Säure
Äthyläther	58°-Säure	Lösung	42°-Säure
Ligroin	58°-Säure	Lösung	42°-Säure
Äthyläther	68°-Säure	Lösung	42°-Säure
Ligroin	68°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Äther	42°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Ligroin	42°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Äther	58°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Ligroin	58°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Äther	68°-Säure	Lösung	42°-Säure
42°-Säure in Ligroin	68°-Säure	Lösung	42°-Säure
58°-Säure in Äther	42°-Säure	Lösung	58°-Säure
58°-Säure in Petroläther . . .	42°-Säure	Lösung	58°-Säure
58°-Säure in Äther	58°-Säure	Lösung	58°-Säure
58°-Säure in Petroläther . . .	58°-Säure	Lösung	58°-Säure
58°-Säure in Äther	68°-Säure	Lösung	58°-Säure
58°-Säure in Petroläther . . .	68°-Säure	Lösung	58°-Säure
68°-Säure in Äther	42°-Säure	Lösung	68°-Säure
68°-Säure in Petroläther . . .	42°-Säure	Lösung	68°-Säure
68°-Säure in Äther	58°-Säure	Lösung	68°-Säure
68°-Säure in Petroläther . . .	58°-Säure	Lösung	68°-Säure
68°-Säure in Äther	68°-Säure	Lösung	68°-Säure
68°-Säure in Petroläther . . .	68°-Säure	Lösung	68°-Säure

Es ist hervorzuheben, daß bei Innehaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln[1]) in keinem Falle eine Ausnahme verzeichnet wurde:

[1]) Hierzu gehört außer den sonstigen Vorsichtsmaßregeln, die Keimfreiheit erzielen sollen (vgl. S. 347, Anm. 4), das sorgfältige Ausspülen des Fritters durch einen Dampfstrahl des gebrauchten Lösungsmittel, der vor Beginn des Versuches mindestens 20 Minuten einwirkte.

stets entsteht, wie die Zusammenstellung ersehen läßt, aus der mit der Schmelze vermischten Lösung diejenige Form, die als gelöste Säure vorhanden war. Mit anderen Worten: es ist die maßgebende isomere Säure aus der Lösung isoliert worden. Über die Art dieser Isomerie können wir uns auf die in der Arbeit von EISENLOHR und HASS[1]) wiedergegebenen Anschauungen beziehen. Befand sich dagegen in der Vorlage nur eines der genannten Lösungsmittel, so wurde die 42°-Säure erzielt, so wie dies bei den Versuchen nach J. MEYER und PFAFF ohne Vorlage der Fall ist.

II. Verbrennungswärmen.

In der ersten Arbeit[2]) waren bereits die Daten für die Verbrennungswärmen der 42°-cis-Zimtsäure mit 7042·5 cal/g aufgeführt worden (Mittel von fünf Bestimmungen). Für diese Bestimmungen war die „Säure mit Vorgeschichte" im Platinschälchen $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden (das Ganze eingeschlossen im Schliffgläschen) erhitzt worden. Dabei können einmal kleine Fehler durch „Überkriechen" der Schmelze entstehen, andererseits kann bei der höheren Temperatur ein Anteil an trans-Säure gebildet werden. Aus diesem Grunde wurde jetzt mit bereits vorhandener stabiler und reiner 42°-Säure die Bestimmung der Verbrennungswärme wiederholt, um den einwandfreien Vergleich mit den Konstanten der 58° und 68°-Säure durchführen zu können[3]). Es gelangten sämtliche Substanzen in eingeschmolzener Form zur Verbrennung. Nur die beiden letzten, besonders angemerkten Kontrollmessungen der 68°-Säure beziehen sich auf ganz frisch gepreßte Pastillen[4]).

Eichung mit Benzoesäure (Pastillen).

Eine frühere Meßreihe von acht Bestimmungen hatte für das Calorimetersystem den Wasserwert 2750·2 cal/g (±2·4 cal/g) ergeben. Um eine völlig sichere Grundlage für unsere Verbrennungswärmen zu schaffen, wurde eine neue Meßreihe zu acht Bestimmungen mit den folgenden Daten durchgeführt. Benutzt wurde für sämtliche Messungen ein durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt von

[1]) EISENLOHR und HASS, loc. cit., S. 263. [2]) EISENLOHR und HASS, loc. cit., S. 261. [3]) Wenn wir hier die Daten für die calorimetrischen Bestimmungen etwas eingehender wiedergeben, so geschieht dies in Beachtung des von ROTH (Z. Elektrochem. 42 (1936) 97) veröffentlichten Berichtes der Kommission für Thermochemie. [4]) Vgl. S. 345.

halben zu halben Graden geeichtes BECKMANN-Thermometer. In der calorimetrischen Bombe befanden sich bei allen Messungen 10·0 cm³ Wasser. Der Sauerstoffdruck betrug 20 Atm.

g Benzoesäure	Anfangstemperatur korr.	Endtemperatur korr.	$\Delta t°$	Gangkorrektur $\cdot 10^{-3}$	$\Delta t°$ korr.	Sonstige Korrekturen cal	Ermittelter Wasserwert cal/g
0·96464	0·6887	2·8990	2·2236	3·3	2·2269	28·6	2751·8
0·76723	0·9950	2·7530	1·7685	6·1	1·7746	27·5	2747·8
0·76760	0·4732	2·2332	1·7706	4·4	1·7750	27·2	2749·6
0·74710	0·6201	2·3319	1·7221	5·0	1·7271	23·9	2750·1
0·79701	0·6876	2·5090	1·8323	7·0	1·8393	22·9	2752·4
0·81419	0·6344	2·5010	1·8778	3·6	1·8814	25·1	2749·6
0·80536	9·6988	2·5400	1·8522	6·3	1·8585	17·5	2749·6
0·77342	0·6152	2·3892	1·7846	2·4	1·8770	24·1	2750·1

Diese zweite Meßreihe führt zum Mittelwert 2750·1 ± 2·3 cal/g. Als Wasserwert des Systems wurde demnach die gemittelte Zahl **2750·15 cal/g** benutzt.

cis-Zimtsäure vom Smp. 42°.

Substanzmenge	Anfangstemperatur korr.	Endtemperatur korr.	$\Delta t°$	Gangkorrektur $\cdot 10^{-3}$	$\Delta t°$ korr.	Sonstige Korrekturen cal	Verbrennungswärme cal/g
0·66627	0·6939	2·3972	1·7136	7·2	1·7208	38·1	7045·5
0·71582	0·8492	2·6790	1·8428	3·9	1·8467	35·4	7045·2
0·73951	0·7288	2·6180	1·9005	6·8	1·9073	35·4	7044·7
0·70966	0·9442	2·7490	1·8253	5·2	1·8305	33·2	7046·7

Es beträgt die Verbrennungswärme der 42°-Säure bei konstantem Volumen im Mittel **7045·5 ± 1·2 cal/g** oder 1042·8 kcal/Mol.

cis-Zimtsäure vom Smp. 58°.

Substanzmenge	Anfangstemperatur korr.	Endtemperatur korr.	$\Delta t°$	Gangkorrektur $\cdot 10^{-3}$	$\Delta t°$ korr.	Sonstige Korrekturen cal	Verbrennungswärme cal/g
0·70065	1·1495	2·9400	1·8012	6·8	1·8080	28·1	7056·4
0·73256	0·9914	2·8690	1·8889	5·0	1·8894	27·8	7054·7
0·70154	0·9090	2·7020	1·8038	7·6	1·8114	32·3	7054·9
0·71675	1·1760	3·0060	1·8410	5·3	1·8463	29·1	7053·3

Die Verbrennungswärme der 58°-Säure bei konstantem Volumen ermittelt sich zu **7054·8 ± 1·6 cal/g** oder 1044·1 kcal/Mol.

cis-Zimtsäure vom Smp. 68°.

Substanzmenge	Anfangstemperatur korr.	Endtemperatur korr.	$\Delta t°$	Gangkorrektur $\cdot 10^{-3}$	$\Delta t°$ korr.	Sonstige Korrekturen cal	Verbrennungswärme cal/g
0·61572	1·7390	3·3193	1·5907	3·4	1·5941	29·7	7071·8
0·77267	1·3500	3·3308	1·9927	2·9	1·9956	31·3	7069·4
0·71754	2·1586	3·9930	1·8454	8·5	1·8539	24·6	7071·0
0·70080	1·8950	3·6850	1·8007	9·9	1·8106	23·1	7072·2
0·64208	0·3875	3·0360	1·6584	3·0	1·6614	29·9	7069·7 [1]
0·68453	0·5908	2·3458	1·7656	5·0	1·7706	27·7	7072·7 [1]

Damit wird die Verbrennungswärme der 68°-Säure im Mittel bei konstantem Volumen zu **7071·0 ± 1·7 cal/g** oder 1046·5 kcal/Mol gefunden [2]).

Diskussion der Verbrennungswärmen.

Die Gegenüberstellung der Daten für die drei cis-Zimtsäuren

	Verbrennungswärme cal/g bei konstantem Volumen	Δ cal	Δ cal
42°-Säure	7045·5	9·3	25·5
58°-Säure	7054·8	16·2	
68°-Säure	7071·0		

ergibt das zunächst überraschende Ergebnis, daß der niedrigst schmelzenden Form der niedrigste, der höchst schmelzenden Form der höchste Wert der Verbrennungswärme zukommt. Dies scheint ein Verstoß gegen die allgemeine Regel zu sein. Die Differenzen dieser Verbrennungswärmen weisen auf geringe Unterschiede des Energieinhaltes und damit des Molekülaufbaues hin. Die Verbrennungswärme der trans-Zimtsäure, die vergleichsweise genannt sei, fand Roth [3]) zu

[1]) In Form von frischgepreßten Pastillen zur Verbrennung gelangt. [2]) Außer den angeführten Verbrennungswärmen für die 58°- und 68°-Säure liegen noch weitere ältere und mit diesen Zahlen gut übereinstimmende Daten vor. In diesen früheren Reihen fielen aber immer wieder einige Bestimmungen für die in Pastillenform aufgehobenen Säuren, besonders für die 68-Form mit zu niedrigen Werten völlig heraus. Diese Beobachtung bildet den Ausgangspunkt für die im folgenden geschilderte Druckumwandlung der cis-Säuren. Um derartige störende Einflüsse auszuschalten, wurde dann stets die in das Platinschälchen eingewogene Substanz eingeschmolzen. Über die Zündungsart ist bereits in der vorangegangenen Arbeit (Eisenlohr und Hass) berichtet worden. [3]) Roth und Störmer, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 267.

7030 cal/g[1]). In dem zweiten Ergänzungsband dieses Werkes (1931) findet sich ein zweiter Wert von LANDRIEU, BAYLOCQ und JOHNSON zu 7026 cal/g[2]).

Beim Vergleich unserer Daten mit älteren Bestimmungen zeigt sich zunächst eine gute Übereinstimmung unserer Verbrennungswärme für die 68°-Säure mit dem Wert von STOHMANN und KLEBER[3]) (7074 cal/g). Dagegen bereitet die Deutung der Verbrennungswärmen der von ROTH verbrannten STÖRMERschen Präparate von 58°- und 68°-Säure einige Schwierigkeit. Es scheint hier irgendeine Verwechslung der Präparate vorgelegen zu haben, eventuell auch eine Umlagerung der 58°-Säure erfolgt zu sein[4]).

III. Umwandlung der cis-Zimtsäuren unter Druck.

Ausgehend von der bereits genannten Beobachtung, daß der Wert der Verbrennungswärme der 68°-Säure sank, sofern die gepreßten Pastillen nicht sofort oder in kurzer Frist benutzt wurden, wurde die systematische Untersuchung dieser Erscheinung in Angriff genommen. Ließ man die im Gewicht von etwa 1 g mit einer kleinen Handpastillenpresse hergestellten Pastillen der 68°-Säure, 3 Monate in der Presse unter Druck stehen, so schmolz die Säure bei 58°. In kürzerer Frist, schon nach 15 bis 20 Stunden, war die Umwandlung bei Benutzung einer größeren Presse erzielt, die bedeutend höhere Drucke zur Anwendung brachte. In einem Versuch wurde so die Menge von 16 g 68°-Säure auf einmal umgewandelt. Solche umgewandelte Präparate waren völlig stabil, ließen sich z. B. aus Äther umkristallisieren und wurden monatelang aufbewahrt.

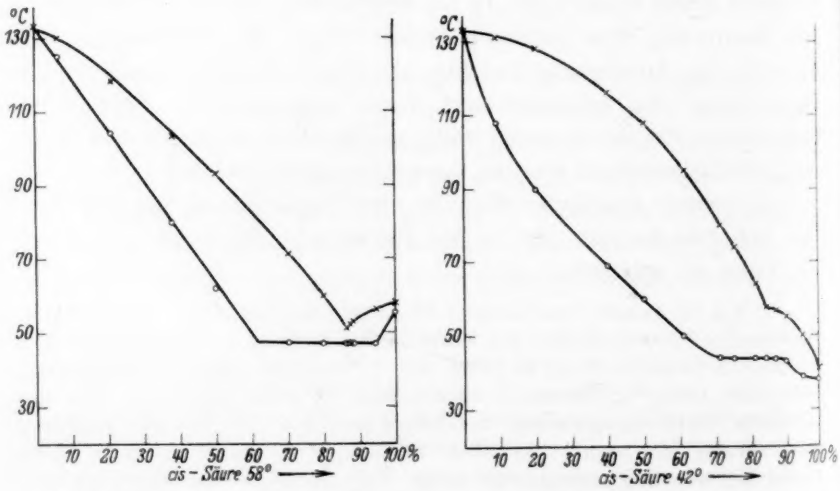
Es scheint uns dieser Weg der Druckumwandlung der 68°-Säure der sicherste zu sein, um — bei Fehlen von Impfsubstanz — zur 58°-Form zu gelangen.

[1]) Vgl. die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, V. Aufl. [2]) LANDRIEU, BAYLOCQ und JOHNSON, Bull. Soc. Chim. (4) **45** (1929) 44. [3]) STOHMANN und KLEBER, Z. physikal. Chem. **10** (1892) 412. [4]) In der ersten Veröffentlichung über diese Daten (J. MEYER, Z. Elektrochem. **17** (1911) 976) findet man über ROTHsche Verbrennungswärmen von Substanzen, die J. MEYER zur Verfügung gestellt hatte, die Angabe: 68°-Säure 7075 cal/g, 58°-Säure 7051 cal/g. Diese Daten kommen den unseren recht nahe. Dagegen nennt eine Veröffentlichung ROTHS aus dem nächsten Jahre (Z. Elektrochem. **18** (1912) 99) für die 58°-Säure den höheren Wert (7075 cal/g), für die 68°-Säure den tieferen (7051 cal/g). ROTH selbst mißt diesen Angaben nicht allzuviel Zuverlässigkeit zu. Immerhin ist der Wert für die 58°-Säure mit 7075 cal/g (ROTH und STÖRMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 267) von ROTH selbst in das Tabellenwerk aufgenommen worden (5. Aufl.).

Setzte man dagegen die 68°-Säure in kleineren Mengen dem höheren Druck der genannten Presse während einer größeren Zeitspanne aus, so lag schließlich die 42°-Säure vor. Zu diesem Zweck wurden beispielsweise 0·4 g 68°-Säure 3 Tage den in der größeren Presse stärkst erreichbaren Drucken ausgesetzt. Es wurde der Schmelzpunkt der 42°-Säure festgestellt. Beim Vorliegen größerer Substanzmengen wurde aber nur eine bis zur Entstehung von 58°-Säure reichende Druckwirkung erzielt. Und auch bei kleinen Mengen führten diese Druckversuche mit dem Ziel der 42°-Säure nicht regelmäßig zum Erfolg.

IV. Auftaupunkts- und Schmelzpunktsdiagramme.

DE JONG[1]) meinte aus allen drei cis-Zimtsäuren eine identische „Doppelsäure" mit der trans-Zimtsäure isoliert zu haben, und mit dieser Feststellung will er die Möglichkeit der Isomerie der cis-Zimtsäuren ausschließen. Schon unsere älteren Beobachtungen[2]) waren damit nicht in Einklang zu bringen. Zur endgültigen Widerlegung DE JONGS veröffentlichten EISENLOHR und HASS[2]) das Diagramm der Auftaupunkte und Schmelzpunkte des Systems 68°-Säure—trans-Zimtsäure, das hier seine Ergänzung in den beiden Systemen mit



System trans-Säure—58°-Säure. *System trans-Säure—42°-Säure.*

Schmelzpunkts- und Auftaupunkts-Diagramm.

[1]) DE JONG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929) 1092; **49** (1930) 216.

[2]) EISENLOHR und HASS, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 262.

42°- und 58°-Säure findet. Bereits in der ersten Arbeit konnte betont werden, daß alle drei Diagramme verschieden ausfallen[1]).

Der Vergleich der drei Darstellungen läßt nunmehr die Unterschiede für die genannten Systeme wie folgt ersehen:

trans-Zimtsäure mit

68°-cis-Säure	58°-cis-Säure	42°-cis-Säure
Schmelzpunktseutektikum bei 58°, entsprechend einem Gehalt von 73·5% cis-Säure	Schmelzpunktseutektikum bei 51°, entsprechend einem Gehalt von 86% cis-Säure[2])	Mischkristallbildung mit Lücke für Gemische mit etwa 70 bis 90% cis-Säure

Es liegt mithin grundsätzliche Verschiedenheit der drei Systeme vor. Das Auftreten der Mischkristallbildung erklärt die Beobachtung von WEYGAND und BAUMGÄRTEL[3]) über die Impfwirkung von trans-Zimtsäure auf die unterkühlten Schmelzen der 42°-Säure zwanglos.

V. Die Darstellung der reinen stabilen cis-Zimtsäuren.

Man ist nunmehr jederzeit imstande, mit den zur Verfügung stehenden Methoden jede der drei cis-Zimtsäuren in reiner, stabiler Form darzustellen[4]).

[1]) Indessen ist die dort zu findende Angabe zu berichtigen, daß auch das System 42°-Säure—trans-Zimtsäure ein Auftaupunkts- und Schmelzpunktsdiagramm mit reinem Eutektikum aufweist. Die ursprünglich verwendete 42°-Säure war nicht genügend stabil gewesen. Erst als wir eine solche zur Verfügung hatten, konnte durch das neue Diagramm Mischkristallbildung (bei kleiner Mischungslücke) festgestellt werden. [2]) Auf das an zweiter Stelle genannte Eutektikum bezieht sich folgende an der 58°-Säure gemachte Beobachtung: Erhitzt man längere Zeit die Säure für sich, so erhält man ein Produkt vom Smp. 51°. Es handelt sich hier um das eutektische Gemisch der Ausgangssäure mit gebildeter trans-Säure, das noch nach Monaten den gleichen Schmelzpunkt aufwies. [3]) WEYGAND und BAUMGÄRTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 693. [4]) Es versteht sich aber von selbst, das man in dem benutzten Arbeitsraum im Hinblick auf die sich so nahestehenden Formen der cis-Zimtsäuren auf möglichste Keimfreiheit sieht. Wir haben während dieser hier geschilderten Arbeit alle gebrauchten Gläser, Geräte, Filter usw. sofort mit Ammoniaklösung oder einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat ausgewaschen; ebenso wurden die Hände bei jeder Gelegenheit behandelt. Des weiteren wurde nach Möglichkeit unter Abzügen gearbeitet. Die Anwendung von reinen Watteverschlüssen auf den benutzten Erlenmeyern während der Gewinnungsverfahren schlossen mit Erfolg unerwünschte Keimwirkungen aus, die in der ersten Arbeit so große Schwierigkeiten bereitet hatten.

Durch Hydrierung der Phenylpropiolsäure nach PAAL und HARTMANN[1]) entsteht je nachdem die 58°- oder die 68°-cis-Säure. Wird die letztere bei vorliegender 58°-Säure gewünscht und sind keine Impfkristalle an 68°-Säure vorhanden, so führt der Weg über das Anilinsalz.

Liegt dagegen die 68°-Säure als Hydrierungsprodukt vor, so empfiehlt sich zunächst die Druckumwandlung (S. 345) heranzuziehen. Die so gewonnene Probe der gewünschten Säure vermittelt als Impfsubstanz die Gewinnung jeder gewünschten Menge von 58°-Säure, wenn die anzuimpfende Schmelze der 68°-Säure durch Passieren des feinsten SCHOTTschen Fritters keimfrei gemacht wurde.

Wird bei der Hydrierung die 58°-Säure gewonnen und steht Impfmaterial an 68°-Säure zur Verfügung, so wird die fritterfiltrierte Schmelze mit deren Impfkristallen umgewandelt.

Den gleichen Weg der Filtrierung schlägt man für die Gewinnung der 42°-Säure ein. Nur wird hier zunächst eine Spur von trans-Säure als Impfsubstanz verwendet. Die so erzielte 42°-Form dient wieder als Impfsubstanz für neue Schmelzen. In eingeschmolzenen Röhrchen ist auch diese 42°-Säure ohne weiteres haltbar[2]).

Ergebnis.

Unsere Versuche beweisen, daß in gelöstem Zustand die drei verschiedenen Molekülformen der cis-Zimtsäuren vom Smp. 42°, 58° und 68° existieren. Über die Art der Vorstellung, wie die Unterschiede des Molekülbaues zu erklären sind, und wie sich damit diese drei isomeren Formen in Lösung wie im festen Zustand voneinander unterscheiden, haben sich EISENLOHR und HASS (loc. cit.) geäußert, worauf wir uns hier beziehen können. In letzter Linie wird für das Zustandekommen der Isomerie die beschränkte freie Drehbarkeit der beteiligten Gruppen verantwortlich gemacht.

Dagegen ist für die schmelzflüssige Form der cis-Zimtsäuren eine zusätzliche Erklärung zu geben: Offenbar ist hier mit der ver-

[1]) PAAL und HARTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 3930. [2]) Aus der Lösung einer wirklich stabilen 42°-Säure in Petroläther ist nach entsprechendem Einengen der Lösung die Substanz durch Reiben mit einem Glasstab auch ohne weiteres fest zu bekommen (S. 341). Die Bemerkung von EISENLOHR und HASS (loc. cit., S. 264) hat also nur für ein nicht genügend reines Präparat Gültigkeit, wie uns dieses seinerzeit allein zur Verfügung stand.

größerten Wärmebewegung (Schwingungen) der Teilchen und Gruppen die Beschränkung der freien Drehbarkeit soweit zurückgetreten, daß die einzelnen, zunächst energetisch verschiedenen Formen in dem geschmolzenen Zustand — zum mindesten bei längerer Verweilzeit — in einen bevorzugten, den energieärmsten Zustand übergehen. In festem wie gelöstem Zustand entspricht dieser energieärmste Zustand der 42°-Säure mit der entsprechend geringsten Verbrennungswärme. So erklärt sich, daß beim Umkristallisieren aus den wässerigen Lösungen der cis-Zimtsäuren bei Abwesenheit von Fremdkeimen regelmäßig zunächst die 42°-Säure entsteht. Was aus der wässerigen Lösung abgeschieden wird, sind zunächst ölige Tröpfchen, welche als die Schmelzform der energetisch niedrigsten Stufe entsprechen und als solche kristallisieren.

Königsberg, Chemisches Institut.

Die Dipolmomente der Chalkone und β-Äthoxychalkone.

Von

Fritz Eisenlohr und **Alfons Metzner.**

(Eingegangen am 20. 1. 37.)

Zur Klärung der Frage, ob bei den stabilen Formen des Chalkons (Benzalacetophenon) und dessen Derivaten Erscheinungen der Isomerie oder der Polymorphie maßgebend sind, wurden die drei Formen des Chalkons vom Smp. 49°, 57° und 59°, sowie die vier Formen des β-Äthoxychalkons vom Smp. 63°, 74°, 78° und 81° in benzolischer Lösung auf ihre Dipolmomente hin untersucht. Im Einklang mit den Dipolmomenten der drei stabilen cis-Zimtsäuren wurden diese Konstanten auch für die Chalkone und deren Derivate identisch gefunden.

In benzolischer Lösung hatten EISENLOHR und HASS[1]) die Dipolmomente der drei stabilen cis-Zimtsäuren als identisch festgestellt. Als bester Wert für die 68°-Säure wird ebenso wie für die 58°- und 42°-Säure $1{\cdot}12 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. genannt, während für die trans-Zimtsäure die entsprechende Konstante zu $1{\cdot}30 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. gefunden worden war[2]). Es galt nun in entsprechend aufgebauten Verbindungsreihen nachzuprüfen, ob der identische Befund der Dipolmomente sich auch hier wiederfindet. Als derartige Analoga empfahlen sich die Formen des Chalkons (Benzalacetophenon, I) und seiner Derivate, unter denen das β-Äthoxychalkon (II) gewählt wurde.

$$\text{I} \quad C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$$

$$\text{II} \quad C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CO-C_6H_5.$$

In beiden Fällen handelt es sich um Typen, bei denen die Äthylengruppe das Zustandekommen der geometrischen Isomerie bedingt:

$$\begin{array}{lll} C_6H_5-CR & & RC \\ & & \\ C-C=O & \text{und} & HC-C=O \\ & & \\ R' & & R' \end{array}$$

$$R = H \text{ oder } OC_2H_5, \qquad R'_H = OH \text{ oder } C_6H_5.$$

Ferner können dann bei den cis-Isomeren, — wie dies für die cis-Zimtsäuren nachgewiesen ist[3]), — weitere Isomeriefälle auftreten.

[1]) EISENLOHR und HASS, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 249. [2]) Loc. cit., S. 252, Anmerkung. Es fehlt dort bei der Zahl 1·30[1] e.s.E. der Faktor: $\cdot 10^{-18}$. [3]) EISENLOHR und METZNER, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 339.

die auf die beschränkt freie Drehbarkeit der beteiligten Gruppen zurückzuführen sind. Es ist nun zu prüfen, wieweit die vielfältigen beobachteten Formen der Chalkonreihe hierauf zurückgehen.

Für den Stammkörper Benzalacetophenon führen WEYGAND und MENSDORF[1]) sechs verschiedene, als polymorph bezeichnete Formen von den Smp. 18°, 28°, 48°, 49°, 57° und 59° auf. Von ihnen gelangten die stabilen, verhältnismäßig leicht zugänglichen Formen vom Smp. 49°, 57° und 59° zur Untersuchung. Dagegen wurden alle vier bekannten β-Äthoxychalkone der Smp. 63°, 74°, 78° und 81° für die Bestimmung der Dipolmomente herangezogen.

Darstellung der Chalkone. Die etwas abgeänderte Kondensationsmethode von CLAISEN[2]) ergab Ausbeuten von 80 bis 95%, und zwar an der bei 57° schmelzenden Form des Chalkons. Einmal erschien auch nach der gleichen Methode das Chalkon vom Smp. 59°. Aus den Schmelzen beider Formen ließ sich nach 1- bis 2stündigem Erhitzen auf 100° die 49°-Form gewinnen. Lag einmal eine Probe dieser schwerer zu gewinnenden Formen vor, dann konnte man beliebige Mengen dieser Verbindungen durch Animpfen der Schmelzen der anderen Formen erhalten, sofern diese nach J. MEYER und PFAFF[3]) durch die feinporigsten Schottschen Fritter Nr. 5 filtriert waren.

Messung der Dipolmomente. Die Messungen geschahen in Lösung von sorgfältigst gereinigtem Benzol unter Benutzung einer Schwingungsmethode und mittels eines Meßkondensators von etwa 250 cm (Leerkapazität), wie dies in der bereits genannten Arbeit beschrieben wird[4]). Durch Einsetzen des Meßkondensators in einen Thermostaten von 20·0°, wurde eine Verbesserung erzielt.

Chalkon vom Smp. 49°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_a	P_{12}	P_2
1	0·004652	78·33	0·8808	2·3843	26·17	27·74	273·50
2	0·01313	78·89	0·8852	2·5039	26·49	29·66	261·31
3	0·01780	79·51	0·8885	2·5729	26·69	30·78	260·91
4	0·02501	80·30	0·8920	2·6899	26·95	32·44	260·12
5	0·03010	80·99	0·8950	2·7721	27·16	33·60	260·10
6	0·04010	83·17	0·9052	2·9294	27·56	35·96	260·51

$P_2 \infty$ extrapol. = 260·5. MR_a extrapol. = 66·36. $\mu = 3{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

[1]) WEYGAND und MENSDORF, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 230. [2]) CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 657. [3]) MEYER, J. und PFAFF, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 382. [4]) EISENLOHR und HASS, loc. cit.

Chalkon vom Smp. 57°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·008398	78·56	0·8822	2·4178	26·28	28·58	261·02
2	0·01225	79·29	0·8845	2·4668	26·44	29·44	257·91
3	0·01560	79·55	0·8860	2·5194	26·57	30·18	255·83
4	0·01931	79·96	0·8880	2·5764	26·74	31·01	254·90
5	0·02252	80·16	0·8900	2·6301	26·85	31·73	253·71
6	0·03019	81·40	0·8932	2·7390	27·14	33·44	253·10

$P_2\infty$ extrapol. = 254·5. MR_α extrapol. = 66·36. $\mu = \mathbf{2{\cdot}98 \cdot 10^{-18}}$ e.s.E.

Chalkon vom Smp. 59°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01254	79·32	0·8842	2·4669	26·45	29·46	259·20
2	0·01893	79·51	0·8870	2·5864	26·72	31·00	259·21
3	0·02003	79·57	0·8877	2·6015	26·75	31·23	257·92
4	0·02189	79·94	0·8885	2·6250	26·82	31·61	255·21
5	0·02601	80·29	0·8907	2·6991	27·01	32·59	256·93
6	0·02699	81·37	0·8927	2·7503	27·16	33·58	257·30

$P_2\infty$ extrapol. = 257·30. MR_α extrapol. = 66·36. $\mu = \mathbf{3{\cdot}00 \cdot 10^{-18}}$ e.s.E.

Darstellung der β-Äthoxychalkone. In öliger Form wurde die Verbindung nach der Methode von DUFRAISSE und GÉRALD[1]) aus Dibrombenzalacetophenon oder auf dem von WISLICENUS[2]) gewiesenen und von DUFRAISSE[3]) abgeänderten Weg aus Monobrombenzalacetophenon dargestellt. Fast regelmäßig erhielt man durch Reiben aus dem Öl die Form vom Smp. 74°. Ein einziges Mal entstand auf dem erstgenannten Wege die höherschmelzende Verbindung vom Smp. 78°. Erhitzte man eine dieser beiden Formen 2 Stunden auf 110°, so erstarrte die Schmelze zur 63°-Form. War einmal auf diesem Wege Impfsubstanz erzielt, so führten wieder die durch das Fritter Nr. 5 filtrierten Schmelzen der anderen Chalkone zur gewünschten Form.

Die vierte Form vom Smp. 81° konnte nicht regelmäßig erhalten werden: Zehn Reagenzgläser mit je 2 g 63°-Chalkon in verdünntmethylalkoholischer Lösung, wurden unter dichtem Watteverschluß langsam eingedunstet. Nach 5 Wochen wiesen drei Gläser die gewünschte Form vom Smp. 81° auf; in einem Glas hatte sich die

[1]) DUFRAISSE und GÉRALD, Bull. Soc. Chim. biol. (4) **31** (1922) 1285.
[2]) WISLICENUS, Liebigs Ann. Chem. **308** (1899) 219. [3]) DUFRAISSE, loc. cit.

74°-Form gebildet, während in den übrigen Reagenzgläsern sich die Ausgangsform vom Smp. 63° erhalten hatte. Durch Animpfen von unterkühlten Schmelzen der 63°-Form wurden dann größere Mengen des 81°-Äthoxychalkons gewonnen.

Die Dipolmomente der β-Äthoxychalkone in benzolischer Lösung bei 20·0°.

β-Äthoxychalkon vom Smp. 63°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01552	80·84	0·8887	2·5512	26·74	31·00	310·40
2	0·01951	81·29	0·8910	2·6302	26·94	32·12	307·71
3	0·02288	81·75	0·8929	2·6977	27·18	33·08	309·62
4	0·02599	82·56	0·8951	2·7498	27·31	33·98	310·41
5	0·02912	83·32	0·8973	2·8008	27·48	34·83	309·33
6	0·03166	83·68	0·8991	2·8551	27·61	35·56	309·52

$P_2\infty$ extrapol. = 309·5. MR_α extrapol. = 78·36. $\mu = \mathbf{3{\cdot}30 \cdot 10^{-18}}$ e.s.E.

β-Äthoxychalkon vom Smp. 74°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·01188	79·73	0·8856	2·5002	26·57	30·01	311·70
2	0·01301	80·15	0·8865	2·5104	26·66	30·27	305·92
3	0·01405	80·38	0·8870	2·5406	26·69	30·75	306·21
4	0·01918	80·67	0·8895	2·6352	26·96	31·99	306·62
5	0·02401	81·72	0·8925	2·7181	27·20	33·34	306·59
6	0·03390	83·98	0·8986	2·8911	27·75	36·13	306·50

$P_2\infty$ extrapol. = 306·60. MR_α extrapol. = 78·36. $\mu = \mathbf{3{\cdot}28 \cdot 10^{-18}}$ e.s.E.

β-Äthoxychalkon vom Smp. 78°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·007653	79·03	0·8832	2·4182	26·34	28·72	303·45
2	0·01573	79·54	0·8875	2·5844	26·79	30·97	304·35
3	0·01798	80·40	0·8889	2·6098	26·91	31·59	305·15
4	0·02295	81·34	0·8921	2·6999	27·16	32·98	304·98
5	0·02760	82·40	0·8951	2·7786	27·40	34·27	304·81
6	0·02878	83·05	0·8967	2·7893	27·52	34·60	305·01

$P_2\infty$ extrapol. = 304·4. MR_α extrapol. = 78·36. $\mu = \mathbf{3{\cdot}27 \cdot 10^{-18}}$ e.s.E.

β-Äthoxychalkon vom Smp. 81°.

	Molenbruch	Mittleres Mol.-Gew.	d_4^{20}	ε	MR_α	P_{12}	P_2
1	0·007945	79·23	0·8831	2·4175	26·24	28·85	307·21
2	0·009972	79·34	0·8845	2·4603	26·48	29·39	306·80
3	0·01990	81·08	0·8909	2·6419	27·01	32·19	305·91
4	0·02299	81·82	0·8928	2·6877	27·16	33·00	304·90
5	0·02501	82·45	0·8942	2·7202	27·26	33·60	306·42
6	0·02980	83·64	0·8974	2·8005	27·53	34·95	305·80

$P_2 \infty$ extrapol. = 305·9. MR_α extrapol. = 78·36. $\mu = 3{\cdot}28 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Die Gegenüberstellung der Dipolmomente für die Gruppen der Zimtsäuren, Chalkone und β-Äthoxychalkone

	$\mu \cdot 10^{-18}$		$\mu \cdot 10^{-18}$		$\mu \cdot 10^{-18}$
42°-cis-Zimtsäure	1·12	49°-Chalkon	3·02	63°-β-Äthoxychalkon	3·30
58°-cis-Zimtsäure	1·12	57°-Chalkon	2·98	74°-β-Äthoxychalkon	3·28
68°-cis-Zimtsäure	1·12	59°-Chalkon	3·02	78°-β-Äthoxychalkon	3·27
trans-Zimtsäure	1·30	—		81°-β-Äthoxychalkon	3·28

zeigt deutlich, daß wohl in der Reihe der Zimtsäuren die trans-Verbindung gegenüber den cis-Säuren in dem deutlich höheren Dipolmoment hervortritt, daß aber in den beiden anderen Reihen kein derartiger Unterschied zwischen den untersuchten Formen einen entsprechenden Schluß auf die Zugehörigkeit zu dieser oder jener strukturisomeren Reihe erlaubt. Es fallen die Dipolmomente der sämtlichen untersuchten Chalkone und Chalkonderivate jeweils identisch aus. Um eine Entscheidung in dem gewünschten Sinne, Festlegung der trans-Form wie Deutung der verschiedenen übrigen Formen im Sinne einer Isomerie oder Polymorphie, treffen zu können, müssen wieder die ergänzenden Methoden herangezogen werden, die bei den cis-Zimtsäuren die gewünschte Entscheidung brachten, die Verbrennungswärmen sowie die Einwirkung der gelösten Formen auf die durch engporigste Fritter filtrierten Schmelzen[1]).

[1]) Eisenlohr und Metzner, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 325.

Königsberg, Chemisches Institut.

Adsorption und Überspannung.

Von

St. v. Náray-Szabó.

(Eingegangen am 19. 1. 37.)

Es wurde von BUTLER erkannt, daß sich bei der Elektrolyse adsorbierter Wasserstoff bei beträchtlich weniger negativen Potentialen bilden kann, als gasförmiger Wasserstoff. Dadurch werden viele, bisher unverständliche Einzelheiten der Wasserstoffüberspannung erklärt; solche sind unter anderen die Notwendigkeit einer längeren kathodischen Vorpolarisation zur Erzielung reproduzierbaren Werte, die langdauernde Steigung der Überspannung an blankem Platin, der Zusammenhang der kathodisch adsorbierten Wasserstoffmenge mit der Überspannung und die extrem niedrigen TAFELschen b-Werte an aktivierten Platinmetallen.

ERDEY-GRÚZ und VOLMER[1]) nehmen zur Deutung der Wasserstoffüberspannung bekanntlich die Verzögerung des Vorganges $H^+ + e \rightarrow H$ als potentialbestimmend an. Dieser Vorgang ist nur dann streng reversibel, wenn die Aktivierungsenergien der Abscheidung und der Auflösung einander gleich sind. In diesem Falle ist die TAFELsche Konstante b ($= RT/\alpha F$) gleich 0·118 bei 25°, α also gleich $^1/_2$, was anscheinend bei *Cu*, *Ag*, *Au* durch BAARS[2]) sowie BOWDEN und RIDEAL[3]) gefunden wurde. Es ist aber keineswegs nötig, daß die Aktivierungsenergien der Abscheidung und der Auflösung einander gleich seien, also $\alpha = \beta = {}^1/_2$, nur muß $\alpha + \beta = 1$ sein; b kann also zwischen $RT/F = 0{\cdot}059$ bei $\alpha = 1$ und beliebig groß variieren. In der Tat wurde b an Blei zu 0·198 und an Tantal zu 0·210 gemessen. Es liegt an der Hand anzunehmen, daß die Aktivierungsenergien durch den Zustand der Oberfläche bestimmt werden, welcher durch Fremdstoffe beeinträchtigt werden kann.

Eine andere Auffassung wird durch die quantenmechanische Theorie von GURNEY[4]) vertreten. Danach ist die Überführung von Elektronen aus dem Metall auf die gelösten Protonen irreversibel und es muß ein Potentialberg überwunden werden. Die Wahrscheinlichkeit des Überganges hängt unter anderen von der Besetzung der Elektronenniveaus im Metall ab. Durch entsprechende numerische

[1]) ERDEY-GRÚZ und VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203. [2]) BAARS, Ber. Marburg. Akad. **63** (1928) 213. [3]) BOWDEN und RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 80. [4]) GURNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 137; (A) **136** (1932) 378.

Annahmen kommt für den Wert von b ebenfalls 0·118 bei 25° aus. Nach dieser Auffassung ist die thermionische Arbeitsfunktion des Metalles entscheidend, die ja ebenfalls von der Natur der Oberfläche abhängig ist.

In einer Reihe von Versuchen, die an anderer Stelle mitgeteilt wurden[1]), habe ich die Wasserstoffüberspannungen η an sehr reinen Quecksilberoberflächen unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und depolarisierenden Stoffen untersucht. An reinen Oberflächen ist nach längerer vorangehender Elektrolyse die Tafelsche Gleichung $\eta = a + b \log I/q$ gültig, wo a und b Konstanten sind. Wird die Stromdichte I/q in 10^{-6} A/cm² ausgedrückt, so erhalten wir für a in 2 norm. HCl −0·484 bis −0·582 Volt, in 2 norm. H_2SO_4 dagegen −1·044 Volt. Die Neigung b der Geraden wechselte in 2 norm. HCl zwischen −0·072 und −0·126, in 2 norm. H_2SO_4 zwischen −0·055 und −0·075. Nach unten gemessen findet man durchweg eine etwas steilere Neigung. Einige Zehntel Milligramm As_2O_3 verursachen eine sehr starke Steigerung der Überspannung und die Tafelsche Kurve bleibt nicht mehr gerade. Schon sehr geringe Spuren von Giftstoffen bzw. Verunreinigungen erhöhen die Überspannung, welche an den reinsten Kathoden am geringsten ist; Sauerstoff wirkt im gleichen Sinn.

Wir sehen also, daß beim Quecksilber unter entsprechenden Bedingungen die untere Grenze des nach Erdey-Grúz und Volmer möglichen b-Wertes erreicht ist. Man kennt aber auch Fälle, wo b noch bedeutend kleiner gefunden wurde, so z. B. von Knorr und Schwartz[2]) an Palladium (aktiviert) zu 0·029 und von Raeder und Nilsen[3]) an Platin zu 0·026. Allerdings müssen die Palladiumelektroden frisch aktiviert sein und schon während der ersten Elektrolyse steigt b beträchtlich; die Tafelsche Kurve ist auch hier nicht gerade.

Nun gibt es außer diesen Tatsachen eine Reihe anderer, die nicht durch die obigen zwei Theorien zu erklären sind. Erstens wird es in der Literatur meistens nur flüchtig oder gar nicht erwähnt, daß man reproduzierbare Überspannungen nur nach längerer vorangehender kathodischer Polarisation erzielen kann. Sonst ist eine

[1]) v. Náray-Szabó, Naturwiss. **25** (1937) 12. Ausführliche Mitteilung: Mathematikai és Természettudományi Értesitő (Budapest) im Druck. [2]) Knorr und Schwartz, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 161. [3]) Raeder und Nilsen, Norges Teknisk Hoiskole Avhandlinger til 25 ärs Jubileet 1935. S. 235. Zitiert nach Knorr und Schwartz.

Reproduktion selbst bei peinlichster Einhaltung aller Maßnahmen nicht möglich. Daß die Reproduktion bei den bisherigen Messungen sehr viel zu wünschen übrig ließ, erhellt schon daraus, daß man fast gar keine Tabellen mit den Versuchsdaten findet; meistens werden nur graphische Angaben gemacht, aus welchen man die Genauigkeit nicht beurteilen kann. — In meinen Versuchen war die TAFELsche Gleichung mit einem mittleren Fehler von 3 bis 5 mV erfüllt (von der niedrigsten Stromdichte $0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ A/cm² abgesehen, wo der Fehler etwas größer war); kurz nachher konnte der Versuch etwa ebensogut reproduziert werden. Bei verschiedenen Versuchen waren aber a und b verschieden; man kann also nicht von einem für irgendeinen Metall charakteristischen b-Wert reden; er hängt von der Vorbehandlung der Kathode ab.

Da die Überspannung eine Grenzflächenerscheinung par excellence ist, wird es verständlich, daß die geringsten Spuren von Fremdstoffen (auch Kolloide und Nichtelektrolyte) die Kathodenoberfläche verändern und die Überspannung beeinflussen können.

Es sind aber noch weitere Tatsachen vorhanden, die eine einheitliche Deutung verlangen. Die wichtigsten von diesen sind die langdauernde Steigung der Überspannung an Platin und der Zusammenhang der Überspannung mit dem adsorbierten Wasserstoff.

Mehrere Autoren, insbesondere BAARS[1]), beschreiben die langdauernde Steigung der Überspannung an Platin, welche selbst an äußerst dünnen Schichten mehrere Tage dauert. Bei Ausschaltung des Stromes sinkt die Überspannung, aber nicht auf den Anfangswert, und bei Wiedereinschaltung ist der Anstieg ziemlich schnell. An Platinschwarz ändert sich dagegen die Überspannung kaum mit der Zeit. Der Potentialanstieg ist um so steiler, je höher die Stromdichte ist.

Diese Umstände können durch einen modifizierten Abscheidungsmechanismus des Wasserstoffes restlos erklärt werden. Nach HORIUTI und POLÁNYI[2]) ist der primäre Vorgang die Übertragung von Protonen in Adsorptionslagen an der Metalloberfläche, wobei Neutralisation erfolgt. Dieser Vorgang ist unter gewissen Umständen reversibel, doch benötigt er eine große Aktivierungsenergie (20 bis 30 kcal). Nun kann nach BUTLER[3]) im Falle, daß die Adsorptionsenergie der

[1]) BAARS, loc. cit. [2]) HORIUTI und POLÁNYI, Acta Physicochimica USSR 2 (1935) 505. Zitiert nach BUTLER. [3]) BUTLER, Proc. Roy. Soc. London (A) 157 (1936) 423.

Wasserstoffatome am betreffenden Metall beträchtlich ist, adsorbierter Wasserstoff bei wesentlich weniger negativen Potentialen abgeschieden werden, als freier Wasserstoff. Eine konstante Wasserstoffabscheidung kann aber nur im Maße erfolgen, mit welchem Wasserstoffmoleküle desorbiert werden. Es hängt von der Aktivierungsenergie des Desorptionsvorganges ab, wieviel Wasserstoff bei niedrigen Überspannungen frei werden kann.

Da aber die Kathode im allgemeinen nicht mit Wasserstoff gesättigt ist, besteht die Möglichkeit der Adsorption. Beim Anfang der Elektrolyse fließt also durch Abscheidung von adsorbiertem Wasserstoff schon bei verhältnismäßig geringer Überspannung ein beträchtlicher Strom, welcher aber wegen der Sättigung der Kathode schnell sinkt; bei Aufrechterhaltung derselben Stromdichte muß die Überspannung entsprechend steigen. Diese Steigung dauert so lange, bis die Kathodenoberfläche mit Wasserstoff gesättigt ist. Bei solchen Metallen, welche (wie Platin und Palladium) viel Wasserstoff aufnehmen können, ist ein stationärer Zustand natürlich nur langsam erreichbar, da die Diffusion der an der Oberfläche adsorbierten Protonen in das Innere des Metalls nur langsam erfolgt. Wegen der sehr großen wahren Oberfläche von mit Platinschwarz eingezogenen Elektroden, wird bei solchen die Sättigung oder richtiger ein stationärer Zustand (Adsorption pro sec = Desorption pro sec) viel eher erreicht. Unterbricht man die Elektrolyse, so verringert sich die Protonenkonzentration an der Kathodenoberfläche wegen Desorption und Diffusion nach innen; die Überspannung wird geringer, doch wird nach erneuter Einschaltung des Stromes der frühere Zustand schnell wieder hergestellt und die Überspannung kann noch weiter steigen[1]).

Eine starke Stütze dieser Auffassung wird durch die Tatsache geliefert, daß Platinkathoden nach längerer Elektrolyse bei Stromunterbrechung desto mehr Wasserstoff in Gasform abgeben, je höher die erreichte Überspannung war (Masing und Laue)[2]); es besteht ein genau linearer Zusammenhang und die Wasserstoffaufnahme kann bis etwa zum 10fachen des Kathodenvolumens betragen.

[1]) Erhöhung der wahren Oberfläche durch Reduktion des anodisch gebildeten Oxydes oder durch Rekristallisation nach Glühen erniedrigen natürlich die Überspannung im Sinne der Tafelschen Gleichung. [2]) Masing und Laue, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 1.

Im Gegensatz zur Auffassung von BAARS[1]) wie auch von MASING und LAUE[2]) kann die langdauernde Steigung der kathodischen Überspannung nicht durch Annahme von wirksamen „Aktivstellen" bzw. durch die langsame Verminderung derselben erklärt werden. Unter solchen Aktivstellen könnte man vielleicht Kanten und Ecken einer kompakten Metalloberfläche verstehen; solche Kanten und Ecken können aber an Quecksilber nicht vorhanden sein, die reine Quecksilberoberfläche ist ja immer ideal glatt. Doch findet man nach meinen Versuchen, daß eine stundenlange Polarisation notwendig ist, bevor man reproduzierbare Ergebnisse erreicht. Der Adsorptionszustand kann aber nicht genau reproduziert werden, daher gibt es Unterschiede in den TAFELschen Konstanten der Einzelversuche, trotz aller Sorgfalt zur Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen. Nachdem man den elektrolysierenden Strom ausschaltet, entsteht bei Verbindung der Kathode und der Anode ein beträchtlicher Polarisationsstrom. Auch das Quecksilber löst also Wasserstoff und kann als Wasserstoffelektrode fungieren.

Allerdings muß man zugeben, daß noch sehr wenig über die TAFELsche Konstante a in verschiedenen Fällen bekannt ist; sie mag aber mit der thermionischen Arbeitsfunktion des Metalles verbunden sein. Es ist bemerkenswert, daß diese Konstante sehr stark vom Elektrolyten abzuhängen scheint (siehe oben).

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Wasserstoffüberspannung in engstem Zusammenhange mit dem Zustand der Kathodenoberfläche steht, einerlei, ob wir uns der thermodynamischen Auffassung von ERDEY-GRÚZ und VOLMER oder der quantenmechanischen Theorie von GURNEY anschließen. Da adsorbierter Wasserstoff leichter abgeschieden wird, ist der Zustand der Kathodenoberfläche hauptsächlich durch die Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff gekennzeichnet. Stark adsorptionsfähige Metalle (vor allem *Pt* und *Pd*) erlauben also eine besonders leichte Abscheidung von Wasserstoff; dieser Vorgang ist natürlich nicht mit den thermodynamischen Aktivierungsenergien nach ERDEY-GRÚZ und VOLMER zu behandeln, die Unterschreitung der Grenze für b bei $a = 1$ ist durch den verschiedenen Abscheidungsmechanismus verständlich[3]). An *Pt*, *Pd* und anderen Wasserstoff sehr stark adsorbierenden Metallen wird bei niedrigen

[1]) BAARS, loc. cit. [2]) MASING und LAUE, loc. cit. [3]) Es ist also nicht nötig, zur alten TAFELschen Vorstellung zu greifen, wonach die Vereinigung der Wasserstoffatome verzögert wäre.

Stromdichten Wasserstoff im Anfang nur in adsorbiertem Zustand abgeschieden. Es ist also weder die thermodynamische, noch die GURNEYsche Auffassung anwendbar; b hat hier keinen konstanten Wert, d. h. die logarithmische Kurve ist von oben konkav. Die Krümmung hängt von der Konzentration des adsorbierten Wasserstoffes ab. Mit fortschreitender Sättigung der Oberfläche tritt die Abscheidung durch Adsorption in Hintergrund und die Auffassung von ERDEY-GRÚZ und VOLMER oder von GURNEY wird gültig, die Überspannung steigt entsprechend.

Durch Betrachtung der Adsorption des Wasserstoffes werden alle Tatsachen der Überspannung wenigstens qualitativ verständlich, was bisher keineswegs der Fall war. Es sind aber noch viel mehr möglichst exakte Messungen nötig, bevor wir quantitativ weiter dringen können. Die Deutung der Konstante a wird aber vermutlich nur auf quantentheoretischem Wege möglich sein.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Allgemeine Betrachtungen über Lösungsmittel. Säuren, Basen und Salze.

Von

Kurt Wickert.

(Eingegangen am 27. 1. 37.)

Es wird gezeigt, daß die Brönstedsche Säuren—Basen-Theorie für Lösungsmittel, deren positive Dissoziationsprodukte Protonen sind, formal richtig ist, sie umfaßt aber nicht alle Säuren und Basen. (Z. B. ist $SOCl_2$ in flüssigem Schwefeldioxyd eine Säure und K_2SO_3 eine Base.)

Anschließend wird eine Säure—Base—Lösungsmittel—Salz-Theorie entworfen, die im letzten Teil der Arbeit verallgemeinert wird, so daß Säuren, Basen, Lösungsmittel und Salze durch ihre Elektronenkonfigurationen zu verstehen sind.

Die Dissoziationstheorie gab die Möglichkeit, Definitionen für Säuren und Basen aufzustellen. Nach Arrhenius ist eine Säure ein Stoff, der in wässeriger Lösung Wasserstoffionen abzuspalten vermag, und eine Base ist ein Stoff, der Hydroxylionen abspaltet, wenn er in Wasser gelöst ist. Die Definition der Säuren und Basen ist auf das Lösungsmittel Wasser beschränkt, denn wir können mit anderen Worten sagen, eine Säure ist ein Stoff, der das positiv geladene Dissoziationsprodukt des Wassers enthält und wieder abzuspalten vermag, und eine Base liegt dann vor, wenn ein Stoff das negativ geladene Spaltungsprodukt des Wassers enthält und in wässeriger Lösung wieder abzuspalten vermag. Die Spaltung des Wassers ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

und Säuren und Basen sind durch folgende Umsetzung in wässeriger Lösung charakterisiert:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O.$$

Sie setzen sich um unter Bildung von Wasser, d. h., die Spaltungsprodukte des Wassers vereinigen sich wieder zum neutralen Wassermolekül und zu einem Salz, hier zum Kaliumchlorid.

Im Jahre 1923 gab Brönsted eine allgemeine Definition der Säuren und Basen, die unabhängig vom Lösungsmittel, also für alle Lösungsmittel gelten sollte. Brönsteds Definition lautet:

Säuren bzw. Basen sind Stoffe, die Protonen abspalten bzw. binden können,

oder $$S \rightleftarrows B + H^+$$
(Säure) (Base) (Proton)

Hiernach wäre mit der Säure auch immer die Base festgelegt. Der Vorteil dieser Definition sollte der sein, daß der Säuren- und Basenbegriff von der Natur des Lösungsmittels unabhängig gemacht ist. Ein Beispiel soll dies erläutern:

Ammoniak ist nach BRÖNSTED eine Base, da Ammoniak Protonen binden kann. Formelmäßig kann das folgendermaßen veranschaulicht werden:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$
(Säure) (Base) (Proton)

Nach der alten Auffassung ist Ammoniak in Wasser eine Base, was durch die folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-.$$

Hier liegt das Schwergewicht der Definition von Ammoniak als Base nicht auf der Tatsache, das Ammoniak Protonen binden kann, sondern auf der Erscheinung des Freiwerdens von Hydroxylionen.

Nun wirkt aber Ammoniak auch in Alkohol als Base. Wir müßten nach der alten Auffassung sagen, Ammoniak ist in Alkohol eine Base, weil Äthylationen freiwerden, gemäß der Gleichung:

$$NH_3 + HOC_2H_5 = NH_4^+ + C_2H_5O^-.$$

Nach der alten Auffassung ist man gezwungen, für jedes Lösungsmittel eine neue Basendefinition einzuführen, während die Definition von BRÖNSTED eine Definition gibt, die für alle Lösungsmittel gelten soll.

Zu der BRÖNSTEDschen Definition der Säuren und Basen als Stoffe, die Protonen abspalten und aufnehmen, ist zu bemerken, daß sie in die moderne Erklärung der chemischen Eigenschaften, die eine Angelegenheit der Elektronen, insbesondere der Valenzelektronen sind, ein fremdes Element hineinbringt. Doch dies allein wäre kein Grund, sie abzulehnen, solange diese Definition den Tatsachen gerecht wird.

Durch die neueren Arbeiten von Prof. G. JANDER[1]) über flüssiges Schwefeldioxyd als wasserähnliches Lösungsmittel (wasserähnlich,

[1]) JANDER, G. und WICKERT, K., Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 57. WICKERT, K. und JANDER, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 251.

weil säuren- und basenanaloge Stoffe in flüssigem Schwefeldioxyd existieren und Neutralisationsreaktionen möglich sind) ist gezeigt worden, daß flüssiges Schwefeldioxyd in geringem Maße dissoziiert ist:

$$SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + O^{2-}$$
$$2\,SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}.$$

Die zweite Formulierung entspricht den Tatsachen, da freie Sauerstoffionen sich an das Lösungsmittel anlagern. Weiter ist in diesen Arbeiten gezeigt worden, daß alle Stoffe, die doppelt positiv geladene *SO*-Gruppen in flüssigem Schwefeldioxyd abspalten können, also die positiv geladenen Spaltungsprodukte des Lösungsmittels, säureanaloge Stoffe sind, und alle diejenigen Stoffe, die doppelt negativ geladene SO_3-Gruppen abspalten, basenanaloge Stoffe sind, sie spalten, mit anderen Worten, die negativen Dissoziationsprodukte des Lösungsmittels ab. Mit diesen Säuren und Basen lassen sich in flüssigem Schwefeldioxyd neutralisationsanaloge Reaktionen ausführen, d. h., Reaktionen, wo ein Salz und das Lösungsmittel Schwefeldioxyd gebildet werden. Folgende Umsetzung wird das eben Gesagte veranschaulichen:

$$Cl_2SO + K_2SO_3 = 2\,KCl + 2\,SO_2.$$

Die alte Auffassung über Säuren, Basen und Neutralisationsreaktionen wird den Verhältnissen in flüssigem Schwefeldioxyd vollkommen gerecht, wenn man das Schwergewicht der alten Auffassung auf den Neutralisationsvorgang legt, während die neue Auffassung von BRÖNSTED vollkommen versagt. Sie muß versagen, da sie keine Verallgemeinerung der Säuren- und Basendefinition auf Lösungsmittel bringt, die frei von Wasserstoffionen als Spaltungsprodukte des reinen Lösungsmittels sind. Sie ist bei allen Lösungsmitteln formal richtig, die Protonen als Spaltungsprodukte besitzen.

In den folgenden Ausführungen wollen wir versuchen, allgemeine Formulierungen für Salze, Säuren, Basen und wasserähnliche Lösungsmittel aufzustellen, die ein elektronentheoretisches Verstehen der Eigenschaften dieser Stoffe ermöglichen, und an Hand von Beispielen sollen die Ausführungen veranschaulicht werden.

Gleich zu Beginn unserer Ausführungen wollen wir den Schwerpunkt dieser Betrachtungen über Säuren, Basen, Salze und Lösungsmittel auf den Neutralisationsvorgang legen, d. h. auf die Vereinigung von Säuren und Basen unter Bildung von Salzen und unter Freiwerden der Lösungsmittel.

Tabelle 1 zeigt eine Reihe von Neutralisationen in den verschiedensten wasserähnlichen Lösungsmitteln:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Säure	+	Base	=	Salz	+	Lösungsmittel
H_2O	HBr		KOH		KBr		H_2O
SO_2	$O=SBr_2$		K_2SO_3		$2\,KBr$		$2\,SO_2$
NH_3	NH_4Br		KNH_2		KBr		$2\,NH_3$
C_2H_5OH	HBr		KOC_2H_5		KBr		C_2H_5OH
$SbCl_3$	$SbBr_3$		$3\,KCl$		$3\,KBr$		$SbCl_3$

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß das bei der Neutralisation gebildete Salz in allen Lösungsmitteln dasselbe sein kann, obwohl Säuren, Basen und Lösungsmittel verschieden sind.

Definition des Salzes.

Eine chemische Verbindung ist in jedem Lösungsmittel ein Salz, wenn sie darin gelöst in positive und negative Ionen mehr oder weniger zerfällt, wobei die Ionen eine abgeschlossene Konfiguration besitzen und wo kein Ion mit den elektrolytischen Spaltungsprodukten des Lösungsmittels identisch ist.

Diese Definition eines Salzes ist unabhängig vom Lösungsmittel, ihr Schwerpunkt beruht auf dem Zerfall des Stoffes in Ionen mit abgeschlossener Konfiguration, nur für einige Stoffe besteht für ein bestimmtes Lösungsmittel ein Verbot, dort als Salz zu gelten, obwohl es in Ionen mit abgeschlossener Konfiguration zerfallen kann. So ist, z. B. Kaliumchlorid in Wasser ein Salz, da es in Kaliumionen mit Argonkonfiguration und in Chlorionen mit Argonkonfiguration zerfällt und weder das Kaliumion noch das Chlorion in den Spaltungsprodukten des Wassers vorkommt. Kaliumchlorid ist aber in Antimontrichlorid als Lösungsmittel kein Salz, obwohl es ebenfalls in Ionen mit abgeschlossener Konfiguration dort zerfällt, denn eines der Ionen von Kaliumchlorid, nämlich das Chlorion, ist gleichzeitig ein Spaltungsprodukt des Lösungsmittels Antimontrichlorid.

Die Bindungskräfte der Ionen sind die elektrostatischen Kräfte. Unsere weiteren Ausführungen bewegen sich immer innerhalb des Problems der chemischen Bindung als elektrostatische Erscheinung, was in der Natur der Sache liegt, da wir es mit Ionen zu tun haben.

Da das Lösungsmittel schon in die Definition des Salzes einging, müssen wir uns jetzt mit dem Lösungsmittel beschäftigen.

Definition eines wasserähnlichen Lösungsmittels.

Ein Lösungsmittel ist wasserähnlich, wenn es mehr oder weniger in positiv und negativ geladene Ionen zerfällt, wobei aber nur das negativ geladene Ion eine abgeschlossene Konfiguration besitzt.

Wir gehen wieder zur Betrachtung einiger Beispiele über: Wasser selbst ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, da es wie folgt zerfällt:

$$H:\ddot{O}:H \rightleftarrows [H]^+ + [:\ddot{O}:H]^-.$$

Das heißt, Wasser zerfällt in einen negativen Teil mit abgeschlossener Konfiguration und in einen positiven Teil mit nicht abgeschlossener Konfiguration.

Reine, wasserfreie Schwefelsäure ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, denn sie zerfällt nach dem folgenden Schema:

$$H_2\left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\end{array}\right] \rightleftarrows 2[H]^+ + \left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\end{array}\right]^{2-}$$

Ebenso ist Antimontrichlorid[1]) ein wasserähnliches Lösungsmittel, der Zerfall ist der folgende:

$$\begin{array}{c}:\ddot{C}l:\\ :\ddot{C}l:\ddot{S}b:\ddot{C}l:\\ :\ddot{C}l:\end{array} \rightleftarrows \left|\ddot{S}b\right|^{3+} + 3\left|:\ddot{C}l:\right|^-$$

Flüssiges Schwefeldioxyd ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, denn es zerfällt in einen doppelt negativ geladenen abgeschlossenen Teil und in einen nicht abgeschlossenen, doppelt positiv geladenen Teil:

$$:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}: \rightleftarrows \left|\ddot{S}:\ddot{O}:\right|^{2+} + \left|:\ddot{O}:\right|^{2-}$$

oder

$$2\left|:\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\right| \rightleftarrows \left|\ddot{S}:\ddot{O}:\right|^{2+} + \left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\ddot{S}:\ddot{O}:\\ :\ddot{O}:\end{array}\right]^{2-}$$

Das geschmolzene Salz Natriumchlorid dagegen ist kein wasserähnliches Lösungsmittel, wie die Zerfallsgleichung zeigt:

$$Na:\ddot{C}l: \rightleftarrows [Na]^+ + \left[:\ddot{C}l:\right]^-$$

denn das positive Spaltungsprodukt hat ebenfalls eine abgeschlossene Konfiguration.

[1]) Antimontrichlorid als wasserähnliches Lösungsmittel ist ebenfalls von Herrn Prof. JANDER in Angriff genommen worden. Die Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht.

Folgerung 1: Geschmolzene Salze sind niemals wasserähnliche Lösungsmittel, denn beide Dissoziationsprodukte haben eine abgeschlossene Konfiguration.

Folgerung 2: Wasserähnliche Lösungsmittel sind immer nur in einem relativ geringen Grade dissoziiert.

Folgerung 2 folgt unmittelbar aus der Gleichgewichtsbedingung für wasserähnliche Lösungsmittel. Wir diskutieren es am Beispiel Wasser:

$$H:\ddot{O}:H \rightleftarrows [H]^+ + \left[:\ddot{O}:H\right]^- \qquad \text{(I)}$$

oder

$$\frac{c[H]^+ \cdot c\left[:\ddot{O}:H\right]^-}{c\left[H:\ddot{O}:H\right]} = K.$$

Das System (I) wird stabilisiert durch Abgabe von Energie. Abgabe von Energie tritt immer dann ein, wenn sich die Komponenten anziehen, und dadurch in einen stabilen Zustand, hier in den Zustand mit abgeschlossener Konfiguration übergehen. K wird also eine sehr kleine Größe sein. Dies ist nur ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß im Falle der verdünnten Lösungen die Neutralisationswärme immer gleich ist. Nach allem bisher Gesagten kommen wir zu folgender Folgerung.

Folgerung 3: Es läßt sich von jedem Stoff im voraus sagen, wenn seine Spaltungsprodukte bekannt sind, ob er ein wasserähnliches oder nichtwasserähnliches Lösungsmittel ist.

Wir gehen jetzt dazu über, die Definition von Säuren und Basen aufzustellen.

Definition einer Säure.

Ein in einem wasserähnlichen Lösungsmittel gelöster Stoff ist eine Säure, wenn er dort mehr oder weniger dissoziiert ist und seine Dissoziationsprodukte aus einem negativen Ion mit abgeschlossener Konfiguration und einem positiven mit nicht abgeschlossener Konfiguration bestehen. Das positive Ion muß mit dem positiven Spaltungsprodukt des Lösungsmittels identisch sein.

Definition einer Base.

Ein in einem wasserähnlichen Lösungsmittel gelöster Stoff ist eine Base, wenn er dort mehr oder weniger dissoziiert ist und seine Dissoziationsprodukte aus einem negativen Ion mit abgeschlossener Konfiguration und einem positiven Ion mit ebenfalls abgeschlossener Konfiguration bestehen. Das negative Ion muß mit dem negativen Spaltungsprodukt des Lösungsmittels identisch sein.

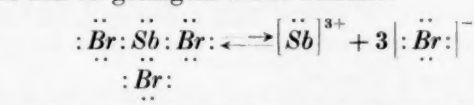
Die Definition einer Säure und ebenfalls die einer Base zerfällt in einen allgemeingültigen Teil, der durch die Elektronenkonfiguration gegeben ist, und die Beschränkung dieser allgemeinen Aussage durch eine Bedingung: im Falle der Säure, daß das positive Ion der Säure mit dem positiven Spaltungsprodukt des reinen Lösungsmittels identisch sein muß. Würden wir dies nicht tun, so bekämen wir keinen Anschluß an die älteren Vorstellungen über den Neutralisationsvorgang. An späterer Stelle werden wir in der Lage sein, eine noch allgemeinere Definition zu bringen. Vorerst müssen wir uns mit einigen Konsequenzen aus diesen Definitionen beschäftigen.

Folgerung 4: Jede Säure kann in reinem Zustand ein wasserähnliches Lösungsmittel sein.

Diese Aussage folgt unmittelbar aus der Definition der Säure und der Definition des wasserähnlichen Lösungsmittels.

Wir geben ein Beispiel:

Antimontribromid ist in dem Lösungsmittel Antimontrichlorid eine Säure, wie oben diskutiert wurde, gleichzeitig ist Antimontribromid in reinem Zustand ein wasserähnliches Lösungsmittel, da es in ein positives, nicht abgeschlossenes Ion und in ein negatives abgeschlossenes Ion in geringem Maße zerfällt:



Wir formulierten: Jede Säure kann in reinem Zustand ein wasserähnliches Lösungsmittel sein, weil es Stoffe gibt, die in Wasser Säuren darstellen, in reinem Zustand aber kein wasserähnliches Lösungsmittel darstellen, z. B. die Flußsäure, die in Wasser in H- und F-Ionen zerfällt, in reinem Zustand aber wahrscheinlich der von SIDGWICK[1]) gegebenen Formulierung entspricht: ($H[F-H \leftarrow F]$). Reine Flußsäure ist auch in der Tat kein wasserähnliches Lösungsmittel, wie die Arbeiten von FREDENHAGEN[2]) eindeutig darlegen.

Folgerung 5: Jede Base ist in reinem Zustande kein wasserähnliches Lösungsmittel.

Diese Aussage folgt wieder unmittelbar aus der Definition der Base und aus der Definition des wasserähnlichen Lösungsmittels.

[1]) SIDGWICK, Z. Elektrochem. **34** (1928) 445. [2]) FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 321.

Wir geben ein Beispiel:

Natriumhydroxyd ist in dem Lösungsmittel Wasser eine Base, denn es zerfällt in einen abgeschlossenen negativen und in einen abgeschlossenen positiven Teil. In reinem geschmolzenem Zustand zerfällt es ebenso, ist also kein wasserähnliches Lösungsmittel, da es in keinen nicht abgeschlossenen positiven Teil zerfällt. Die Gleichgewichtsbedingung ist die folgende:

$$Na:\ddot{O}:H \rightleftarrows [Na]^+ + \left[:\ddot{O}:H\right]^-$$

Folgerung 6: Jede Base kann auch ein Salz sein.

Diese Aussage folgt wieder unmittelbar aus der Definition des Salzes und der Base, denn die geladenen Spaltungsprodukte besitzen in beiden Fällen eine abgeschlossene Konfiguration. Alle Stoffe, die wir bisher betrachteten, lagen in flüssigem Zustand vor, da dieser Zustand die eigentliche Domäne der Lösungen darstellt. Für diesen Zustand sollen unsere Definitionen Gültigkeit beanspruchen, und für diesen Zustand sind die Definitionen unseres Erachtens allgemein gültig und tragen für die Praxis des Chemikers die handlichste Form.

Für diesen Zustand lassen sich die Definitionen in eine noch allgemeinere Form fassen, die nur mit Elektronen operiert. Wir glauben aber, daß wir nicht einmal hinzuzufügen brauchen, daß unsere Formulierungen für den flüssigen Zustand Gültigkeit haben, sondern wir können in den folgenden allgemeinsten Definitionen von jedem Aggregatzustand absehen.

Zu den gleich auszuführenden allgemeinsten Definitionen wurden wir durch die Beobachtung geführt, daß Salze und Basen einerseits und Säuren und Lösungsmittel andererseits vom Standpunkt des Elektronenaufbaues identisch sind.

Z. B. ist Kaliumsulfit in flüssigem Schwefeldioxyd eine Base, und im Wasser ein Salz.

Definition der Salze und Basen. (Allgemeinste Form.)

Salze und Basen sind Stoffe, deren Komponenten positive und negative Ladung tragen und eine abgeschlossene Konfiguration besitzen.

Definition der Säuren und Lösungsmittel. (Allgemeinste Form.)

Säuren und wasserähnliche Lösungsmittel sind Stoffe, deren Komponenten positive und negative Ladung tragen und wo nur die negative Komponente eine abgeschlossene Konfiguration besitzt.

Um diese allgemeinsten Definitionen der Anschauung näherzubringen, wollen wir einige Beispiele anführen:

In flüssigem Schwefeldioxyd ist Kaliumhydroxyd ein Salz, sowohl nach der allgemeinen als auch nach der speziellen Definition, denn folgender Neutralisationsvorgang ist möglich:

$$O=S\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + K_2SO_3 = 2\,KOH + 2\,SO_2$$

(Säure) (Base) (Salz) (Lösungsmittel)

In Wasser aber ist Kaliumhydroxyd eine Base nach denselben Definitionen.

Folgender Neutralisationsvorgang ist möglich:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

(Säure) (Base) (Salz) (Lösungsmittel)

In Wasser ist Kaliumchlorid ein Salz, wie wir eben sahen, in Antimontrichlorid als Lösungsmittel aber ist Kaliumchlorid eine Base:

$$SbBr_3 + KCl = 3\,KBr + SbCl_3$$

(Säure) (Base) (Salz) (Lösungsmittel)

Kaliumbromid nun ist sowohl in Schwefeldioxyd als in Wasser und in Antimontrichlorid ein Salz. Die Beispiele ließen sich beliebig vermehren.

Nach den allgemeinen Definitionen der Säuren, Basen, Salze und Lösungsmittel ist es notwendig, auch eine allgemeine Anschauung über die Neutralisation zuzulassen.

Folgerung 7: Eine Neutralisation findet immer dann statt, wenn ein Stoff mit negativen und positiven Komponenten, wo nur die negative eine abgeschlossene Konfiguration besitzt, sich mit einem anderen Stoff umsetzt, bei dem aber die beiden geladenen Komponenten abgeschlossene Konfiguration besitzen.

Wir führten schon genug Beispiele über Neutralisationsvorgänge an, auf die das eben Gesagte vollständig zutrifft. Wir wollen nur noch einen allgemeineren Fall einer Neutralisation bringen, der dieser allgemeinen Definition gerecht wird.

Salzsäure leitet auch in flüssigem Schwefeldioxyd den elektrischen Strom. Salzsäure ist aber nach der allgemeinen Definition eine Säure. Kaliumsulfit ist eine Base in flüssigem Schwefeldioxyd, sowohl nach der allgemeinen wie nach der speziellen Definition der Basen. Die Umsetzung ist die folgende, die wir in flüssigem Schwefeldioxyd ausführen wollen:

$$2\,HCl + K_2SO_3 = 2\,KCl + H_2SO_3.$$

Es entsteht Kaliumchlorid, ein Salz und H_2SO_3, ein Lösungsmittel bzw. eine Säure. Oder allgemeiner gesagt: es resultiert ein Stoff, dessen geladene Komponenten eine abgeschlossene Konfiguration haben, und ein Stoff, dessen geladene Komponenten nur in ihrem negativen Teil eine abgeschlossene Konfiguration haben.

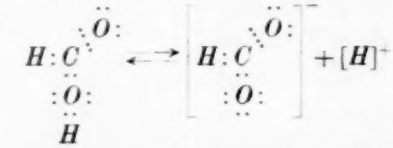
Wir finden also eine völlige Unabhängigkeit des Neutralisationsvorganges vom Lösungsmittel, d. h. die Neutralisation im Gaszustand ist ebenso möglich, wie die in flüssigem Zustand oder in festem Zustand.

Anders ist es bei der doppelten Umsetzung zwischen Salz und Salz, wo alle beteiligten Stoffe in Komponenten mehr oder weniger zerfallen können, die eine abgeschlossene Konfiguration besitzen.

Die Umsetzung zwischen Salz und Base wäre ebenfalls eine solche doppelte Umsetzung.

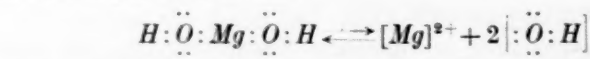
Im Anschluß an diese Ausführungen, wollen wir weitere Beispiele bringen und uns besonders mit den Konsequenzen aus den allgemeinsten Definitionen der Säuren, Basen, Lösungsmittel und Salze beschäftigen.

Ameisensäure ist in Wasser eine Säure, weil sie dort folgendermaßen dissoziiert ist:

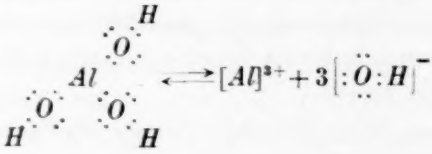


d. h. es ist ein positiv geladenes nicht abgeschlossenes Spaltungsprodukt vorhanden.

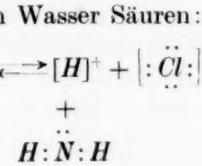
Ebenso liegen die Verhältnisse bei der Salpetersäure.
Magnesiumhydroxyd ist in Wasser eine Base, da beide Dissoziationsprodukte abgeschlossen sind:



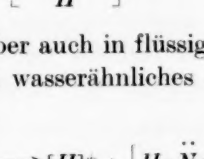
Aluminiumhydroxyd ist dann eine Base, wenn es wie folgt dissoziiert:



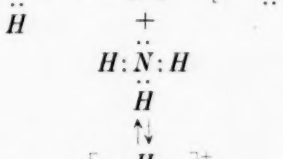
$H_3O \cdot Cl$ bzw. HCl sind in Wasser Säuren:



NH_4Cl bzw. HCl sind in Wasser Säuren:



NH_4Cl bzw. HCl sind aber auch in flüssigem Ammoniak Säuren. Flüssiges Ammoniak ist ein wasserähnliches Lösungsmittel, weil es folgendermaßen dissoziiert:



Wir bringen jetzt einige Folgerungen aus den allgemeinsten Definitionen, die mit den älteren Vorstellungen über Säuren und Basen nicht übereinstimmen.

Folgerung 8: Ist ein Stoff in Wasser eine Säure, so ist er in jedem anderen Lösungsmittel ebenfalls eine Säure, wenn er dort in die gleichen Ionen zerfällt.

Wenn also HCl in $SbCl_3$ in H- und Cl-Ionen zerfällt, so ist HCl in $SbCl_3$ eine Säure.

Nach der alten Auffassung müßte HCl in $SbCl_3$ eine Base sein, denn es hat dieselben negativen Dissoziationsprodukte wie das Lösungsmittel und folgender Neutralisationsvorgang, unter Rückbildung des Lösungsmittels, ist möglich:

$$3\,HCl + SbBr_3 = 3\,HBr + SbCl_3.$$

Folgerung 8 ist somit ein wesentliches Element unserer Vorstellungen über die Natur der Säuren, sie schließt die Doppelnatur eines Stoffes, sowohl als Säure und als Base aufzutreten, aus, wenn er in die gleichen Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln zerfällt.

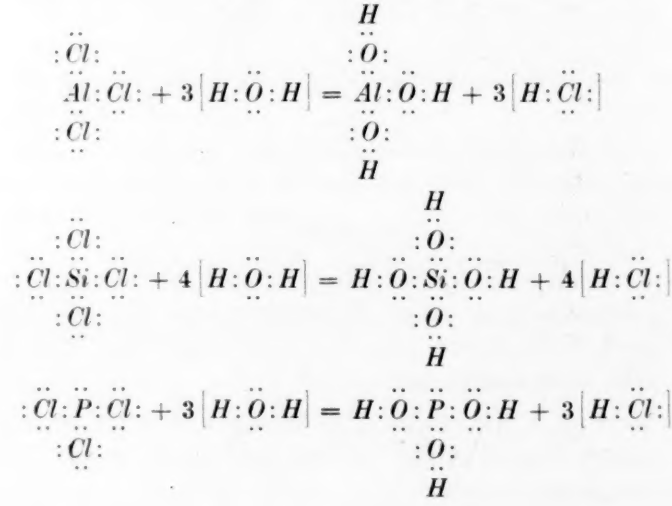
Nach den neueren Vorstellungen ist die eben beschriebene Reaktion eine Umsetzung zwischen Säure und Säure.

Ebenfalls ergibt sich folgender Satz:

Folgerung 9: Ist ein Stoff in einem Lösungsmittel eine Base, so ist er in jedem anderen Lösungsmittel, wenn er dort in die gleichen Ionen zerfällt, niemals eine Säure.

Weiter gibt es eine Reihe von Stoffen, die mit dem Lösungsmittel in Reaktion treten, in wässeriger Lösung bezeichnet man diesen Vorgang mit Hydrolyse, allgemein spricht man von Solvolyse. Zusammenfassend läßt sich hierüber sagen:

Folgerung 10: Bei der Solvolyse bilden sich immer Säuren und Basen. Wir wollen dies an einigen Beispielen erläutern:



Die vorliegenden Ausführungen weisen den Säuren eine absolute Natur zu, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, sofern das Lösungsmittel die Art der Dissoziation nicht beeinflußt. Hierdurch unterscheidet sich unsere Auffassung wesentlich von der alten Auffassung, die eine Säure durch den Neutralisationsvorgang unter Bildung des Lösungsmittels charakterisiert.

Die hier dargelegte Auffassung deckt sich, solange man das Lösungsmittel Wasser betrachtet, vollkommen mit der alten Auffassung. Eine energetische Behandlung der Probleme ist durchaus möglich, sie stößt aber, wegen der Kompliziertheit der vorliegenden Verhältnisse, auf große Schwierigkeiten. Dabei ist es besonders nötig, den Begriff der abgeschlossenen Schalen durch eine mathematisch-physikalische Formulierung des stabilsten Zustandes zu ersetzen, weil die Oktettvorstellung keinen physikalischen Einblick gewährt, und nicht der tatsächlichen Mannigfaltigkeit gerecht zu werden vermag.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. G. Jander meinen ganz besonderen Dank aussprechen, besonders für die Einführung in das Gebiet der nichtwässerigen Lösungsmittel, für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen.

Greifswald, den 22. Januar 1937.

Zur Frage nach einer „anschaulichen" Deutung der Osmose und des osmotischen Druckes.

Von

A. Thiel.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 37.)

Die bisher gebräuchliche Definition des osmotischen Druckes als eines Überdruckes (einer Pressung) in der Lösung wird abgelehnt. An ihre Stelle ist die Definition als Unterdruck (Zug) im Lösungsmittel zu setzen. Mit ihr gelangt man unter Einführung hypsometrischer Beziehungen zu einer einfachen Ableitung des thermodynamisch richtigen Ausdruckes für den osmotischen Druck. Die halbdurchlässige Membran wird als Systemgrenze aufgefaßt, die das Lösungsmittel nur in molekularer Dispersion passieren läßt. Einen osmotischen Druck gelöster Stoffe nichtflüchtigen Charakters auf die Membran im Sinne eines thermischen Druckes gibt es ebensowenig wie einen entsprechenden Druck auf anderweitige Systemgrenzen. Jede Verwendung des Begriffes „osmotischer Druck" bei der Erörterung heterogener Gleichgewichte ist, soweit damit der thermische Druck gelöster nichtflüchtiger Stoffe gemeint ist, unzulässig.

1. Vorbemerkungen.

Seit einiger Zeit ist die Erörterung über das Wesen des osmotischen Druckes, die schon vor einem Menschenalter Chemiker und Physiker lebhaft beschäftigte, wieder aufgelebt. Während eine Reihe von Autoren an einer primären kinetischen (und damit „anschaulichen") Erklärung der osmotischen Erscheinungen festhalten will, verwerfen andere dieses Hilfsmittel als unbrauchbar und sehen das Primäre in den Dampfdrucksätzen von RAOULT. Aus ihnen ergeben sich die osmotischen Erscheinungen (ebenso wie die Grundlagen der übrigen Phänomene, die man zur Messung der molaren Konzentration in Lösungen benutzt) zunächst qualitativ, unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen auch quantitativ, ganz zwangsläufig. Es kommt dann also nur darauf an, für die RAOULTschen Sätze eine „anschauliche" (kinetische) Deutung zu finden, um zugleich eine solche für die osmotischen Erscheinungen zu besitzen.

Ich gehöre, wie K. FREDENHAGEN bei Gelegenheit erwähnt hat[1]), zu der zweiten Gruppe der Autoren. Ich finde, daß die ver-

[1]) Ann. Chem. **523** (1936) 67.

langte Halbdurchlässigkeit der Membran bei der Osmose im Grunde die gleiche Rolle spielt wie die Voraussetzung, daß der gelöste Stoff weder in den Dampfraum noch in eine zweite flüssige Phase noch auch in die entstehende feste Phase übergehen darf, wenn sich die durch die Sätze von RAOULT ausgedrückten einfachen Beziehungen zwischen Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Löslichkeitsverminderung und Gefrierpunktserniedrigung einerseits und der molaren Konzentration andererseits ergeben sollen. In diesem Sinne bildet auch die osmotische Membran eine für den gelösten Stoff unpassierbare Phasengrenze, und es läßt sich die Gesamtheit der genannten Erscheinungen auf das gemeinsame Zentralphänomen der Dampfdruckerniedrigung zurückführen, was insbesondere einen wesentlichen Vorteil für den Unterricht bedeutet.

Die Osmose, als isotherme Destillation durch die halbdurchlässige Phasengrenze aufgefaßt, läßt sich zwanglos an die Erscheinung der ungehemmten Diffusion wie an die Erscheinung der isothermen Destillation durch eine gemeinsame Dampfphase hindurch anschließen.

2. Die Darstellung des Zusammenhanges zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckänderung.

Um die Notwendigkeit zu beweisen, daß entweder die Lösung auf der einen Seite der Membran unter Überdruck oder das reine Lösungsmittel auf der anderen Seite der Membran unter Unterdruck (Zug) gesetzt werden muß, wenn ein Durchtritt von Lösungsmittel durch die Membran zur Lösung unterbleiben soll (Zustand des osmotischen Gleichgewichts), pflegt man von einem Gedankenexperiment in einer der Anordnungen der Fig. 1 (a oder b) Gebrauch zu machen[1]). Die

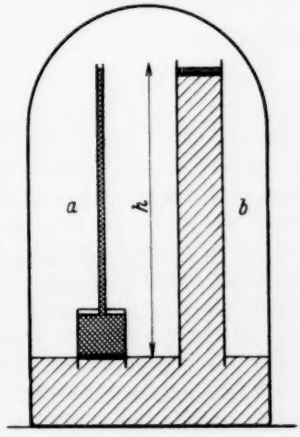


Fig. 1. Osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung.

[1]) Die Dicke der Lösungsschicht über der Membran in der Anordnung *b* kann im Verhältnis zur Steighöhe h beliebig klein gemacht werden. Damit wird $h_a = h_b = h$. Das reine Lösungsmittel ist in der Fig. 1 durch einfache Schraffierung, die Lösung durch gekreuzte Schraffierung gekennzeichnet. Die Membranen sind schwarz ausgezogen. Unter der Glocke befindet sich als Gasphase nur der Dampf des Lösungsmittels.

Anordnung a bietet den Vorteil, daß sich mit ihrer Hilfe beliebig hohe osmotische Druck erfassen lassen, während der Zug auf das Lösungsmittel (nach Anordnung b) seine Beschränkung durch die Grenzen des negativen Druckes in Flüssigkeiten[1]) findet[2]). Im Grunde aber werden wohl allgemein beide Ausführungsformen des genannten Gedankenversuches als gleichberechtigt behandelt. In Wirklichkeit sind sie es nicht. Man kommt nämlich auf Grund dieser Darstellungsweise zu folgenden Definitionen des osmotischen Druckes.

Fall a: Der osmotische Druck ist der Überdruck, unter den man eine Lösung setzen muß, wenn das Eindringen des Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Membran in die Lösung verhindert werden soll.

Fall b: Der osmotische Druck ist der Unterdruck (Zug), unter den man das Lösungsmittel setzen muß, wenn sein Eindringen durch die halbdurchlässige Membran in die Lösung verhindert werden soll.

Die Definition nach Fall a entspricht den experimentellen Ergebnissen; denn wohl überall ist der osmotische Druck durch eine Überdruckmessung bestimmt worden. Mit ihr ist die Definition nach Fall b nur bei der oberflächlichen Betrachtung gleichwertig. Man gelangt allerdings in beiden Fällen zu gleichen Steighöhen ($h = h_a = h_b$), weil ja die beiderseits identische Differenz Δp zwischen den Dampfdrucken an den freien Oberflächen von Lösungsmittel (Dampfdruck $= p_0$) und Lösung (Dampfdruck $= p$) in Fall a wie in Fall b die gleiche Erhebung der freien Oberfläche der Lösung über

[1]) Vgl. Meyer, J., Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten. (Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 6.) Halle 1911. Praktisch ließe sich die Ausführungsform des Versuches nach *b* auch innerhalb der Grenzen des negativen Druckes kaum jemals durchführen, weil besondere, hier kaum erfüllbare Bedingungen obwalten müssen, wenn der Zusammenhalt der Flüssigkeitssäule nicht gestört werden soll. Tatsächlich würde also bei *b* unterhalb der Membran ein nur mit dem Dampfe des Lösungsmittels erfüllter Hohlraum entstehen, indem die Säule des Lösungsmittels etwa bis auf das Niveau der freien Flüssigkeitsoberfläche absinkt.

[2]) Der naheliegende Gedanke, sich von diesen Einschränkungen freizumachen, indem man die Glocke mit einem Fremdgase von entsprechend hohem Drucke füllt, statt nur den Dampfdruck des Lösungsmittels wirken zu lassen, stößt auf die Schwierigkeit, daß dann auch für das Fremdgas eine hypsometrische Beziehung eingeführt werden müßte, eine Komplikation, die den klaren und einfachen Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckdifferenz stört.

das Niveau der freien Oberfläche des Lösungsmittels (natürlich bei gleicher Temperatur) verlangt. Aber die hydrostatischen Drucke, die den beiden Flüssigkeitssäulen von der Höhe $h_a = h_b = h$ entsprechen, sind zweifellos verschieden, weil ja in a die Säule aus der Lösung, in b aber aus dem reinen Lösungsmittel besteht.

Daraus ergibt sich mit Notwendigkeit, daß nur einer der beiden hydrostatischen Druckwerte den osmotischen Druck bedeuten kann[1]). Herkömmlicherweise ist es der Druck der Säule h_a. Der Druckwert der Säule h_b ist — je nach den Dichten von Lösungsmittel und Lösung — entweder kleiner (in der Regel) oder größer (in Ausnahmefällen) als der von h_a, kann also nicht dem nach Fall a definierten osmotischen Drucke gleich sein.

Die Erklärung für diese Ungleichheit liegt augenscheinlich in folgendem.

Um den kleineren Dampfdruck des Lösungsmittels aus der Lösung (p) auf den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (p_0) zu erhöhen, braucht man einen anderen hydrostatischen Druck, als um — durch eine Druckwirkung mit umgekehrtem Vorzeichen — den größeren Dampfdruck des reinen Lösungsmittels auf den Dampfdruck der Lösung zu erniedrigen. Ist die Dichte der Lösung (wie gewöhnlich) höher als die des reinen Lösungsmittels, so ist demnach die Pressungsempfindlichkeit des Dampfdruckes in der Lösung geringer als im reinen Lösungsmittel (umgekehrt im entgegengesetzten Falle). Es gilt also im allgemeinen, wenn mit π der hydrostatische Druck (die Pressung) bezeichnet wird:

$$\frac{dp}{d\pi} \neq \frac{dp_0}{d\pi}.$$

Es scheint, daß diese einfache (und auch plausible) Folgerung aus dem bekannten osmotischen Gedankenexperiment bisher noch nicht allgemein aufgefallen ist[2]).

[1]) In der thermodynamischen Formel für den osmotischen Druck [vgl. Hückel, E., Z. Elektrochem. **42** (1936) 762, Gleichung (65)] tritt der osmotische Druck lediglich als Differenz zwischen dem auf der Lösung und dem auf dem Lösungsmittel lastenden Drucke auf, ohne daß bestimmt wird, ob auf der Lösung ein Überdruck oder auf dem Lösungsmittel ein Unterdruck vorhanden sein soll. Mit der thermodynamischen Ableitung sind also an sich beide Definitionen vereinbar. [2]) Ein Hinweis, der aber offenbar keine weitere Beachtung gefunden hat, ist in einer Arbeit von G. Hulett (Z. physik. Chem. **42** (1903) 353) enthalten. Siehe auch Porter, A. W., Proc. Roy. Soc. London (A) **79** (1907) 527.

3. Beziehungen der osmotischen Steighöhe zum Ergebnis der thermodynamischen Ableitung des osmotischen Druckes.

Kürzlich hat E. HÜCKEL gezeigt, daß sich bei idealen Lösungen für den osmotischen Druck auf thermodynamischem Wege ein Ausdruck ableitet[1]), der nur beim Übergange zur Grenze $c \to 0$ (also für unendlich verdünnte Lösungen) zur Gleichung von VAN 'T HOFF führt, die den osmotischen Druck proportional der molaren Konzentration des gelösten Stoffes und zahlenmäßig identisch mit dem Dampfdrucke der im gleichen Raume — bei Abwesenheit des Lösungsmittels — und bei gleicher Temperatur vergasten gelösten Substanz ergibt. HÜCKEL bemerkt mit Recht, daß die in den Lehrbüchern üblich gewordene Darstellung dieser Dinge fälschlich ganz allgemein die nur für den Grenzfall gültige VAN 'T HOFFsche Formel benutzt[2]).

4. Elementare Ableitung der richtigen (thermodynamisch begründeten) Formel für den osmotischen Druck aus dem Dampfdruckgleichgewicht.

Man erhält unschwer das gleiche Ergebnis wie HÜCKEL, wenn man auf die gewöhnlich[3]) eingeführten Vernachlässigungen verzichtet, d. h. vor allen Dingen bei der Berechnung des Dampfdruckes in der Höhe h über dem Spiegel des reinen Lösungsmittels (in einem evakuierten Gefäße, siehe die Fig. 1) die hypsometrische Formel benutzt. Man findet dann[4])

$$\ln p/p_0 = -h \cdot \delta_0/p_0 = -h \cdot M \cdot p_0/RT \cdot p_0 = -h \cdot M/RT. \tag{1}$$

$$-RT \cdot \ln p/p_0 = P \cdot M/d. \tag{2}$$

Nur wenn d die Dichte des reinen Lösungsmittels bedeutet, d. h. wenn die osmotische Gleichgewichtssäule von der Höhe h den Druck

[1]) HÜCKEL, E., Z. Elektrochem. **42** (1936) 762, Gleichung (68). [2]) Auch A. FINDLAY bringt die richtigen Beziehungen bereits in klarer Weise (Der osmotische Druck, Dresden und Leipzig, Steinkopff 1914). Hier finden sich auch in übersichtlicher Zusammenstellung die Ableitungen, die bereits VAN 'T HOFF und andere nach ihm in einwandfreier, thermodynamisch begründeter Form gegeben haben. [3]) Siehe z. B.: KÜSTER-THIEL, Lehrbuch der allgemeinen usw. Chemie, Bd. II. S. 1454ff. [4]) In den Gleichungen (1) bis (3) bedeuten: p und p_0 die Dampfdrucke an der freien Oberfläche von Lösung und Lösungsmittel; h die osmotische Steighöhe; P den osmotischen Druck; δ_0 die Dichte des Lösungsmitteldampfes beim Drucke p_0; d die Dichte der Säulenflüssigkeit (d_0 wenn sie aus reinem Lösungsmittel besteht); M das Molgewicht des Lösungsmittels; v_0^0 sein Molvolumen in reinem Zustande. Alle Zahlenfaktoren, die durch die gewählten Einheiten des Volumens und des Druckes bedingt sind, habe ich zur Vereinfachung weggelassen.

$h \cdot d_0$ ausübt, geht der Quotient M/d in M/d_0 über und bedeutet damit das Molvolumen des reinen Lösungsmittels (v_0^0 in der Bezeichnungsweise von HÜCKEL). Die Gleichung (2) erhält dann die Form:

$$-RT \cdot \ln p/p_0 = P \cdot v_0^0, \qquad (3)$$

wird also identisch mit HÜCKELS Gleichung (69). Damit aber ist bewiesen, daß die osmotische Steighöhe h nur mit $d = d_0$ den Wert des osmotischen Druckes liefert, d. h. daß nur die Anordnung b in der Fig. 1 das richtige Versuchsschema darstellt und somit der osmotische Druck nach Fall b (S. 376) zu definieren ist als der Unterdruck (Zug), unter dem das reine Lösungsmittel stehen muß, wenn sein Eindringen durch die Membran in die Lösung verhindert werden soll.

Überraschenderweise trifft also diese richtige Definition für alle in der Praxis ermittelten Werte des osmotischen Druckes nicht zu. Hieraus erklären sich wohl in einfacher Weise zahlreiche Unstimmigkeiten, auf die man bei der Durchmusterung des experimentellen Materials stößt[1]).

5. Weitere Gründe gegen die Richtigkeit der bisher üblichen (Überdruck-)Definition des osmotischen Druckes.

Wie zuerst EARL OF BERKELEY und E. G. J. HARTLEY gezeigt haben[2]), ist in der Versuchsanordnung a der Fig. 1 zwischen der Konzentration der Lösung am oberen Ende des Steigrohres (freie Oberfläche der Lösung) und ihrer Konzentration unmittelbar über der Membran zu unterscheiden, weil bei ansehnlicheren Steighöhen im allgemeinen eine Konzentrationszunahme von oben nach unten durch die Wirkung der Schwere auftritt, falls die Lösung dichter ist als das Lösungsmittel (ich möchte diesen Effekt, den wir von der Zusammensetzung der Erdatmosphäre her kennen, den „Atmosphäreneffekt" nennen). Ist die Lösung spezifisch leichter als das Lösungsmittel, so zeigt sich eine entsprechende Konzentrationsabstufung im umgekehrten Sinne. Hierzu kann sich noch ein weiterer Effekt, eine Konzentrationsänderung durch Pressung, gesellen; dieser scheidet aber im Falle idealer Lösungen aus.

---

[1]) Diese Folgerung steht mit den von A. FINDLAY in seiner Monographie (loc. cit.) gemachten Feststellungen im Einklang. [2]) Earl OF BERKELEY und HARTLEY, E. G. J., Proc. Roy. Soc. London (A) **77** (1905) 166. Siehe auch CALLENDAR, H. L., Proc. Roy. Soc. London **80** (1908) 470.

Der Atmosphäreneffekt bewirkt, daß sich das Dampfdruckgleichgewicht in der Höhe h mit einer Lösung von anderer Konzentration einstellt als an der Membran, und der osmotische Druck, als Betrag der hydrostatischen Pressung aufgefaßt, nicht zu der an der freien Oberfläche befindlichen, sondern zu der die Membran berührenden Lösung gehört. Demnach würde man durch Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes im Steigphänomen (selbstverständlich unter Ausschluß eines Verdünnungseffektes) einen anderen Wert des osmotischen Druckes erhalten, als wenn man die Pressung auf andere Weise, etwa durch Stempeldruck, erzeugt, beide Male von der gleichen Lösung ausgehend. Dazu kommt, daß diese Differenz von der Art des gelösten Stoffes abhängt, also ein stoffliches Moment enthält, das in den Beziehungen zwischen Dampfdruckerniedrigung und molarer Konzentration vollkommen fehlt und auch in der thermodynamischen Behandlung des Problems keine Rolle spielt. Dieser Umstand beweist, daß es sich um einen dem eigentlichen Wesen der Osmose fremden Bestandteil handelt, dessen Auftauchen eine Bestätigung dafür bildet, daß die Deutung des osmotischen Druckes im Sinne des Falles a unrichtig ist.

Bei der Deutung nach Fall b dagegen entfallen alle diese Bedenken: in welcher Weise der Unterdruck in dem reinen Lösungsmittel erzeugt wird, ist belanglos, und ebenso die chemische Natur des gelösten Stoffes, der sich an der freien Oberfläche und dicht an der Membran immer in der gleichen Konzentration befindet.

6. Die Unmöglichkeit der Herleitung des osmotischen Druckes aus dem Gasdruck durch (gedachte) Verdichtung.

Schon in den ersten Erörterungen über den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Gasdruck (im Sinne von VAN 'T HOFF) ist eine Überlegung enthalten, die bisher anscheinend vielfach widerspruchslos hingenommen worden ist.

Danach soll die Überführung eines Gasdruckes in einen osmotischen Druck etwa in der Weise möglich sein, daß man ein Gasgemisch, dessen einer Bestandteil von einer Gefäßzwischenwand zurückgehalten wird, während der andere sie passieren kann (z. B. Stickstoff, mit Wasserstoff gemischt, gegenüber Palladium), durch Kompression zu einer flüssigen Lösung verdichtet, die nun vermittels der genannten halbdurchlässigen Wand an das flüssige Lösungsmittel (im Beispiele flüssigen Wasserstoff) grenzt. Dann sollen die Molekelstöße, die vor

der Verdichtung den Gasdruck auf die Wand ausübten, im flüssigen System den osmotischen Druck auf die Wand bewirken. Dieser Gedankengang ist unbedingt abzulehnen.

Es wird nämlich dabei ganz übersehen, daß bei der Verdichtung (schon vor der Verflüssigung) Molekularkräfte von individuell stofflichem Charakter in den Vordergrund treten, welche die Gasgesetze ungültig werden lassen und schließlich dazu führen können, daß der gelöste Stoff, wie in den Fällen mit einseitiger Dampfbildung (klassische Fälle nach RAOULT), überhaupt nicht mehr die Systemgrenze überschreitet (oder auch nur erreicht). Es kann daher keine Rede davon sein, daß sich ein solcher Stoff im Lösungszustande hinsichtlich des Druckes auf die Systemgrenze kinetisch genau so (oder auch nur ähnlich) verhält, als wenn er für sich allein als Gas im gleichen Raume vorhanden wäre. Diese physikalische Folgerung aus der (angenäherten) Gleichheit von osmotischem Drucke und berechnetem Gasdrucke im gleichen Raume ist also eine Fiktion — immer vorausgesetzt, daß man die halbdurchlässige Wand als Systemgrenze ansehen darf. Das aber ist doch eine logische Selbstverständlichkeit, wenn man überhaupt von einer Druckwirkung auf die Wand redet. Denn was nicht körperlich vorhanden ist, darauf kann man auch nicht drücken. Und wenn man sich die halbdurchlässige Wand als ein Gerüst mit Löchern vorstellt, welche die Molekeln des Lösungsmittels passieren lassen und die Molekeln des Gelösten zurückhalten, so kann der Druck der letzteren doch natürlich nur auf das Gerüst wirken, nicht etwa auf die Löcher. Das Gerüst bildet also ohne allen Zweifel einen Bestandteil der Systemgrenze in bezug auf die Wärmebewegung der Molekeln des Gelösten, kann daher den Druck dieser Molekeln nur in dem gleichen Umfange erfahren wie die übrige starre Gefäßwand.

Zu diesem Argument kommt noch ein zweites, vielleicht noch durchschlagenderes.

Der angeblich gegen die Membran gerichtete osmotische Druck der Lösung zeigt sich (wider Erwarten, falls man ihn kinetisch deutet) nicht von Anfang an, wenn man die osmotische Zelle in das reine Lösungsmittel bringt, sondern bildet sich erst allmählich in dem Maße aus, in dem Lösungsmittel durch die Membran in die Lösung eindringt und den Inhalt der osmotischen Zelle vermehrt. Hat er sich aber einmal ausgebildet, dann wirkt der hydrostatische oder hydraulische Druck, dessen Betrag das Maß des osmotischen Druckes

ist, auf alle Teile der Systemgrenze (in gleicher hydrostatischer Höhenlage) völlig gleichförmig, bevorzugt also nicht etwa die Membran. Damit ist aber aufs klarste bewiesen, daß dieser in der Lösung herrschende Druck gar nichts mit dem kinetischen Verhalten der Molekeln des Gelösten zu tun hat.

Es ist also nachgerade an der Zeit, von Versuchen, osmotischen Druck und Gasdruck als gleichartig dem Wesen nach zu erweisen, abzustehen; jede Bemühung in diesem Sinne ist ausgesprochene Zeitverschwendung.

7. Wanddruck flüssiger Systeme und Dampfdruck.

Die Grenze einer Flüssigkeit gegen den Dampfraum ist gekennzeichnet durch das Auftreten gerichteter Kräfte der Molekularanziehung, die sich der Vorwärtsbewegung der Molekeln in den Dampfraum hinein widersetzen. Bei Flüssigkeiten, die keinen merklichen Dampfdruck besitzen, bei denen also Molekeln nicht in merklichem Umfange die Systemgrenze passieren können, ist daher anzunehmen, daß die Molekeln ohne merklichen Wert ihrer nach außen gerichteten (radialen) Komponente der Molekularbewegung in die Oberfläche gelangen, d. h. daß der thermische Druck der Flüssigkeit in Richtung auf die freie Oberfläche praktisch gleich Null ist.

Das gleiche muß auch für sonstige Grenzen solcher Flüssigkeiten gelten, z. B. für die Gefäßwand, jedenfalls im Falle der Nichtbenetzung. Druck auf die Gefäßwand kann somit in solchen Fällen (außer bei hydraulischer Pressung — siehe weiter unten) nicht thermischen Ursprunges, sondern nur durch die Wirkung der Schwere bedingt sein: hydrostatischer Druck. Dieser ist der Ausdruck der einseitigen Bevorzugung der vertikal abwärts gerichteten Komponente der Molekularbewegung, die dann durch Molekelstoß weiterübertragen wird, auch nach anderen Richtungen.

Erfährt dagegen eine Flüssigkeit hydraulische Pressung, etwa durch Stempelwirkung auf die allseitig eingeschlossene Substanz, so ist dieses Phänomen wieder als thermischer Druckeffekt in der Weise verständlich, daß man die Stempelwirkung als erzwungenes Eindringen der Stempeloberfläche in die Grenzschicht der Flüssigkeit auffaßt. Dadurch wird die Stempeloberfläche in das Gebiet noch merklich vorhandener radial gerichteter Komponenten der Molekularbewegung gebracht und ist hier einem deut-

lichen thermischen Drucke ausgesetzt. Da diese Verschiebung sich nur über Bereiche von der Größenordnung der Molekulardimension zu erstrecken braucht, ist die Entstehung beträchtlicher Pressungswerte bei nur geringfügiger Volumverminderung verständlich. Durch Stoßfortpflanzung überträgt sich die Druckwirkung der Flüssigkeit (Reaktion auf den Stempeldruck) allseitig über die Gesamtheit der Flüssigkeitsmasse und damit gleichförmig auf alle Systemgrenzen.

Erfolgt Benetzung der Gefäßwand durch die Flüssigkeit, so können zunächst stoffliche Wechselwirkungen zwischen Wand und Flüssigkeit vorliegen, etwa Anziehungskräfte, die ja auch gerade in der Tatsache der Benetzung und im Auftreten von Benetzungswärme ihren Ausdruck finden. Sobald solche Kraftfelder aber einmal abgesättigt sind, ist ein wesentlicher Einfluß der Wand auf den Bewegungszustand weiterer an die Systemgrenze gelangender Flüssigkeitsmolekeln nicht mehr zu erwarten, grundsätzlich also ein gleichartiges Verhalten der Molekeln anzunehmen wie bei den nichtbenetzenden Flüssigkeiten.

Zeigt nun eine Flüssigkeit (benetzend oder nicht) einen merklichen Dampfdruck, so ist dieser auch zugleich das Maß des thermischen Druckes, den die Flüssigkeit bei Abwesenheit fremder Außenkräfte (Schwere oder Pressungskraft) auf beliebige Teile der Systemgrenze (freie Oberfläche oder Gefäßwand) ausübt. Hieraus ergibt sich mit Notwendigkeit, daß ein derartiger „autogener thermischer Druck" auf Systemgrenzen nur von solchen Bestandteilen des flüssigen Systems herrühren kann, die an der Dampfbildung merklich beteiligt sind.

Im Falle einer Lösung, die durch Auflösung eines nichtflüchtigen Stoffes in einem flüchtigen Lösungsmittel entstanden ist, rührt mithin der autogene thermische Druck auf die Systemgrenzen (einschließlich der Membran) ausschließlich vom Lösungsmittel her. Dieser Zustand ist zu Beginn der Osmose, wenn die Lösung noch pressungsfrei ist, vorhanden. Aber auch im späteren Stadium, bei Vorhandensein einer osmotischen Pressung der Lösung, ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Systemgrenzen thermischen Druck durch Molekelstöße vom Lösungsmittel erfahren, unvergleichlich viel größer als die einer entsprechenden Beeinflussung durch Molekeln des Gelösten.

Die manchmal eingeführte Annahme einer unendlich dünnen Membran, die keine eigentliche Trennung von Lösung und Lösungs-

mittel bewirken könne, da sie weder die Fortpflanzung der Molekelstöße hindere noch die Wirkung der Molekularkräfte beeinträchtige, ist einerseits eine reine Fiktion, andererseits aber auch für die Verwendung zur Erklärung der osmotischen Erscheinungen unbrauchbar, weil ja die Lage des Gleichgewichtszustandes (bei voller Ausbildung des osmotischen Druckes) von der Dicke der Membran gänzlich unabhängig ist und nur die Dauer der Osmose bis zur Erreichung des Gleichgewichtes durch Dicke und Durchlässigkeit der Membran mitbestimmt wird.

Im Sinne vorstehender Überlegungen müssen auch alle jene Vorstellungen abgelehnt werden, die noch mit dem Begriffe eines „osmotischen Druckes gelöster nichtflüchtiger Stoffe auf Systemgrenzen" operieren, wie das z. B. in der osmotischen Theorie des Galvanismus geschieht, wo das Wechselspiel zwischen dem Lösungsdruck der Metalle (oder allgemein der Ionenbildner) und dem „osmotischen Drucke" der Ionen eine grundlegende Rolle spielt. Diese Art der Darstellung ist aber auch durchaus entbehrlich, weil man in anderer Weise, ohne Verwendung eines falschen Begriffes des osmotischen Druckes, zum Ziele gelangen kann.

8. Die halbdurchlässige Membran als Systemgrenze und die osmotische Filtration.

Es kann nach allem Vorangegangenen nicht zweifelhaft sein, daß jede kinetische Deutung des osmotischen Druckes, die mit der Auswertung der Stoßenergie der Molekeln des gelösten Stoffes operiert, verfehlt ist. Was nun die Vorstellung von der Rolle der halbdurchlässigen Membran betrifft, so haben wir bereits oben gesehen, daß ihr Gerüst nicht anders behandelt werden kann als sonstige feste Membrangrenzen. Es bleibt noch die Bedeutung der „Poren", die nach landläufiger Auffassung dem Lösungsmittel „freien Durchtritt" gestatten, zu erörtern. Die in der Auffassung als poröse Wand liegende mechanische Deutung der Halbdurchlässigkeit einer Membran ist sicher falsch, sofern man hierbei annimmt, daß das Lösungsmittel als Flüssigkeit von der Membran durchgelassen wird. Denn dann wäre ja unverständlich, warum für die Richtung des Durchtrittes nicht der hydrostatische oder hydraulische Druck in der Lösung und im reinen Lösungsmittel entscheidend ist, sondern der Wert des Dampfdruckes des Lösungsmittels an den beiden Seiten der Membran. Daraus kann man nur den Schluß ziehen, daß das Lösungs-

mittel, um die Membran passieren zu können, molekulare Zerteilung annehmen muß, z. B. den Zustand des Dampfes, in dem die Molekeln von der beherrschenden Wirkung der Molekularkräfte befreit sind. Damit erhalten die „Poren" der Membran (wenn man bei diesem mechanischen Bilde bleiben will) die Bedeutung eines Molekelsiebes, das die Substanz des Lösungsmittels nur in molekulardispersem Zustande durchläßt.

In diesem Sinne ist der Begriff des „freien Durchtrittes" einzuschränken, und man muß sich von der Vorstellung losmachen, daß das Lösungsmittel etwa in Gestalt zusammenhängender Flüssigkeitsfäden die Membran passiere. Denn von Flüssigkeit kann man immer nur dann reden, wenn eine Vielzahl von Molekeln sich unter solchen räumlichen Verhältnissen befinden, daß sich die für die Flüssigkeiten charakteristischen Wirkungen der Molekularkräfte entfalten können.

Damit aber erhält die Membran auch hinsichtlich der Poren die wesentlichen Eigenschaften einer Systemgrenze, ganz analog der Grenze zwischen flüssigem System und Dampfraum.

Es ist aber nicht erforderlich, die Membran wörtlich als eine in ein festes Gerüst eingebettete Dampfschicht aufzufassen (etwa analog der Struktur der Sperrschicht in elektrolytischen Gleichrichtern usw.), sondern es genügt durchaus auch die Vorstellung, daß sich in der Membran das Lösungsmittel in irgendeiner Form der molekularen Zerteilung befindet, was z. B. auch dann der Fall wäre, wenn die Membran die Eigenschaft auswählenden Lösungsvermögens gegenüber Lösungsmittel und Gelöstem besitzt. Durch eine solche Vorstellung werden auch diejenigen Fälle mitumfaßt, in denen die Membran auch für nichtflüchtige Lösungsbestandteile, wie manche Salze, durchlässig ist. Bei der Proportionalität von Dampfdruck und Löslichkeit ergeben sich auch bei dieser Vorstellung hinsichtlich des Lösungsmittels die gleichen Beziehungen zwischen Dampfdruckgefälle und Richtung der Osmose, wie im Falle der Annahme einer aus Dampf gebildeten osmotisch wirksamen Systemgrenze.

Mit einer Pressung, die den Betrag des osmotischen Druckes einer Lösung überschreitet, läßt sich die Osmose rückgängig machen, d. h. Lösungsmittel aus der Lösung durch die Membran herauspressen[1]), und damit eine (zunächst partielle) Ab-

[1]) Streng genommen: durch eine negative Pressung herausziehen.

trennung des Lösungsmittels vom Gelösten bewirken. Dieser Vorgang kann als osmotische Filtration bezeichnet werden. Er ist nicht nur auf gewöhnliche molekulardisperse Lösungen beschränkt, sondern findet sein Analogon auf dem Gebiete der Sole und der gröberen Dispersionen (Ultrafiltration und Filtration)[1]. Auch für diese Fälle gilt der Satz, daß durch hydrostatische (oder hydraulische) Drucke, die den Wert des osmotischen Druckes übersteigen, die Trennung des Gelösten vom Lösungsmittel erzwungen werden kann.

Mit zunehmender Teilchengröße wird aber gar nicht mehr ein eigentliches Molekelsieb, wie es die halbdurchlässige Membran darstellt, als „Filter" erforderlich sein, vielmehr eine Schicht genügen, deren Poren nur klein gegenüber den Dimensionen der dispersen Teilchen sind. Sobald aber im Zusammenhange hiermit die Porengröße den Durchtritt des Lösungsmittels nicht nur im molekulardispersen Zustande, sondern auch in Gestalt zusammenhängender Flüssigkeitsfäden gestattet, entfällt auch die Forderung, daß der Filtrationsdruck den Wert des osmotischen Druckes übersteigen muß, und es treten nun die Gesetze der Hydrodynamik in Geltung.

9. „Anschauliche" Deutung der Sätze von Raoult.

Die Raoultschen Sätze lassen sich, wie unter anderen jüngst noch E. Hückel (loc. cit.) gezeigt hat, für ideale Lösungen — in der von ihm eingeführten beschränkten Bedeutung — thermodynamisch, also allgemeingültig, ableiten. Eine kinetische und in diesem Sinne anschauliche Deutung ist jedoch bisher nicht gelungen[2]. Man stößt auch bei derartigen Versuchen auf meines Erachtens vorläufig noch unüberwindliche Schwierigkeiten, die durch die Unabhängigkeit der Raoultschen Beziehungen von der chemischen Natur der Partner, insbesondere von der Größe der Molekeln des gelösten Stoffes, bedingt sind.

Mir scheint nun, daß eben die Raoultschen Sätze im thermodynamischen Sinne nur dann Geltung haben, wenn die individuellen

[1]) Siehe Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **23** (1918) 68. [2]) E. Hückel bemerkt sehr richtig (loc. cit., S. 778, am Schlusse seiner Ausführungen), daß alle solchen Versuche, die mit räumlichen Größen operieren, aussichtslos sind. Ich möchte dem noch hinzufügen, daß auch alle kinetischen Deutungen, in denen die Anziehung zwischen den Molekeln von Lösungsmittel und Gelöstem eine Rolle spielen, unfruchtbar sind, solange sie nicht erklären können, daß die Größe solcher Anziehungskräfte augenscheinlich ohne Einfluß auf das Phänomen der Dampfdruckverminderung ist (bei idealen Lösungen).

chemischen Eigenschaften der Lösungspartner (hinsichtlich der vorhandenen Kräfte der Molekularanziehung) ebensowenig berücksichtigt zu werden brauchen wie etwaige Verschiedenheiten der Molekelgrößen. Damit aber scheiden die Fragen der mehr oder minder starken Bindung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel für die Betrachtung ebenso aus wie Fragen der Raumerfüllung oder der Oberflächenbelegung.

Bei dem Wegfall aller dieser individuellen, von Fall zu Fall veränderlichen Beziehungen wird die Dampfdruckverminderung zu einem Phänomen, das sich rein statistisch, nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, behandeln läßt. In allen anderen Fällen, in denen mit individuellen stofflichen (chemischen und räumlichen) Einflüssen von wesentlichem Umfange gerechnet werden muß, hört der Geltungsbereich der RAOULTschen Sätze auf. Praktisch beobachtete Unterordnung einzelner Fälle nichtidealer Lösungen unter diese Sätze kann als Ergebnis der gegenseitigen Kompensation verschiedener Abweichungen gedeutet werden.

In dieser Weise, rein statistisch aufgefaßt, haben die Sätze von RAOULT über die Dampfdruckerniedrigung tatsächlich einen leichtverständlichen, anschaulichen Inhalt. Auf dieser Grundlage erhebt sich, mit ihr gleichfalls anschaulich deutbar, das Gebäude der miteinander eng verbundenen Phänomene, zu denen auch Osmose und osmotischer Druck zählen, als übersichtliche, logisch einwandfreie Konstruktion, immer natürlich allgemeingültig nur für Lösungen, die als ideal angesehen werden dürfen. In allen anderen Fällen spielen in die Phänomene der Dampfdruckbeeinflussung (und damit natürlich auch der Osmose) die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem entscheidend mit hinein. Ich stimme FREDENHAGEN bei, wenn er hierbei den Lösungskräften eine überragende Bedeutung zuschreibt, ohne mich allerdings vorläufig mit der quantitativen Seite seiner Darlegungen befreunden zu können.

Zusammenfassung.

1. Wendet man bei der Herleitung des osmotischen Druckes (im Steigphänomen) aus der Dampfdruckerniedrigung für den Druck der Dampfsäule die hypsometrische Formel an, so gelangt man zu einer einfachen Ableitung des thermodynamisch richtigen Ausdruckes für den osmotischen Druck.

2. Aus verschiedenen Gründen ergibt sich als richtige Definition des osmotischen Druckes nicht der Überdruck, unter den man die Lösung, sondern der Unterdruck (Zug), unter den man das Lösungsmittel setzen muß, um beide Phasen auf gleichen Dampfdruck zu bringen und damit den Durchtritt von Lösungsmittel durch die Membran zu verhindern.

3. Für die Membran wird die Eigenschaft einer Systemgrenze abgeleitet und daraus die Unmöglichkeit eines thermischen Druckes gelöster Stoffe von nichtflüchtigem Charakter auf die Membran gefolgert.

4. Den Eigenschaften halbdurchlässiger Membranen wird man am besten durch die Vorstellung gerecht, daß der Durchtritt des Lösungsmittels durch die Membran im Zustande molekularer Auflösung (Dispersion) erfolgt.

5. Filtration und Ultrafiltration lassen sich mit den Erscheinungen der Osmose in einfachen Zusammenhang bringen.

6. Jede Vorstellung, die mit dem Begriffe eines osmotischen Druckes gelöster Stoffe von nichtflüchtigem Charakter im Sinne eines thermischen Druckes auf Systemgrenzen arbeitet, ist abzulehnen.

Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg*[1]).

Von

P. Harteck und **E. Roeder.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hansischen Universität Hamburg.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 37.)

Auf Grund der Tatsache, daß es möglich ist, Glimmentladungen durch Edelgase, insbesondere durch Neon, bis 25 mm *Hg*-Druck bei Zusätzen von Wasserstoff oder Sauerstoff oder Stickstoff von je 1 mm hindurchzuschicken, haben wir eine Methode ausgearbeitet, mit der es gelingt, die Einwirkung der Atome auf Flüssigkeiten zu untersuchen, denn der Gesamtdruck der Entladung ist dann größer als Sättigungsdruck + hydrostatischer Druck der Flüssigkeit. Durch die Entladung werden nämlich die Zusatzgase in Atome zerschlagen. Die Spannung am Entladebogen betrug etwa 2000 Volt. Die Atomkonzentrationen der Gase wurden auf spektroskopischem und calorimetrischem Wege ermittelt. Der Partialdruck der Atome wurde bis zu einigen Zehntel Millimetern *Hg* bestimmt. Es ist die Versuchsmethode ausgearbeitet worden, und es sind eine Reihe von Reaktionen an Lösungen untersucht worden.

In der Arbeit vorkommende Abkürzungen:

A.K. = Atomkonzentration.
E.B. = Entladebogen.
R.G. = Reaktionsgefäß.

1. Einführung.

Eine große Anzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Einwirkung von atomarem Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff auf chemische Verbindungen. Diese Versuche wurden ermöglicht durch die Arbeiten von WOOD[2]), BONHOEFFER[3]), HARTECK[4]), KOPSCH[5]),

[1]) Dissertation der Hansischen Universität zu Hamburg, eingereicht am 16. Dezember 1936 bei der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[2]) WOOD, R. W., Proc. Roy. Soc. London **97** (1920) 455. Philos. Mag. **42** (1921) 729; **44** (1922) 538. Proc. Roy. Soc. London **102** (1922) 1. [3]) BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. (A) **113** (1924) 199; (A) **116** (1925) 391. Erg. exakt. Naturwiss. **6** (1927) 201. [4]) HARTECK, P., Z. physik. Chem. **139** (1928) 98. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 134. BONHOEFFER und HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64. Grundlagen der Photochemie 1933. [5]) HARTECK, P. und KOPSCH, U., Naturwiss. **17** (1929) 727. Z. Elektrochem. **36** (1930) 714. Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327.

Wrede[1]) u. a. Diese Autoren haben einerseits die Methoden mitgeteilt, nach denen man Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome in Glimmentladungen herstellt, andererseits auch die Reaktionen dieser Atome mit einer großen Anzahl von Stoffen angegeben.

Das Interesse für Atomreaktionen ist groß, da es sich bei derartigen Reaktionen im allgemeinen um einfache Elementarprozesse handelt, deren Kenntnis in vielen Fällen die Voraussetzung für das Verständnis von verwickelten chemischen Reaktionen ist. Es besteht insofern bei den obenerwähnten Arbeiten eine gewisse Einschränkung, als diese Versuche bei geringen Drucken (etwa 0·3 bis 2 mm *Hg*) ausgeführt wurden, da es bei höheren Drucken nicht möglich war, in diesen Gasen eine Glimmentladung aufrechtzuerhalten.

Thermische oder photochemische Gasreaktionen werden im allgemeinen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die von den obengenannten Autoren bei niedrigen Drucken gewonnenen Ergebnisse an Atomreaktionen lassen sich jedoch nicht immer auf höhere Drucke übertragen.

Zweck dieser Arbeit war es, eine Methode auszuarbeiten, mit deren Hilfe man bei höheren Drucken als 1 mm *Hg* Versuche mit atomarem Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff ausführen kann. Ein solches Verfahren ermöglicht es dann, auch Reaktionen von Atomen mit Lösungen der Untersuchung zugänglich zu machen.

Bis jetzt bestand nämlich die folgende Schwierigkeit:

Es ist nicht möglich, einen Gasstrom durch eine Flüssigkeit hindurchzuleiten, wenn der Gesamtdruck des atomhaltigen Gases geringer ist als der Dampfdruck der Flüssigkeit. So braucht man z. B. beim Wasser Drucke von mindestens 10 mm, um durch die leichtgekühlte Flüssigkeit (etwa 5° C) bequem einen Gasstrom hindurchleiten zu können.

Es sind bereits früher Versuche gemacht worden, auch bei höheren Drucken atomhaltige Gase zu erzeugen. Die dabei auftretenden Atomkonzentrationen (A.K.) waren einerseits gering, andererseits waren im allgemeinen die für diese Zwecke zur Verwendung gelangenden Apparaturen schwer zu handhaben.

Eine Methode war die, daß man durch einen Lichtbogen Wasserstoff hindurchblies, wobei dieser zum Teil in seine Atome zerspaltete[2]),

[1]) Wrede, E., Z. Instrumentenkde **48** (1928) 201. Z. Physik **54** (1929) 53. Vgl. insbesondere auch: Geib, Erg. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 44. [2]) Vgl. Haber, F. und Oppenheimer, F., Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 443.

eine andere bestand darin, daß man Wasserstoff auf hohe Temperaturen brachte (z. B. mittels einer Wolframspirale) und dann plötzlich abkühlte[1]). Atomhaltige Gase in Glimmentladungen bei höheren Drucken herzustellen, war bisher nicht möglich.

Es gelang jetzt, auch durch ein unter höherem Druck stehendes Gas eine Glimmentladung hindurchzuschicken, falls in der Hauptsache Edelgase als Trägergas benutzt und geringe Mengen Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff als Reaktionsgas hinzugesetzt wurden. Auf diese Weise war es möglich, Reaktionen von den Atomen dieser Gase mit Flüssigkeiten durchzuführen.

2. Die Apparatur.

Zur Untersuchung von Reaktionen atomhaltiger Gase mit Flüssigkeiten diente die folgende Apparatur:

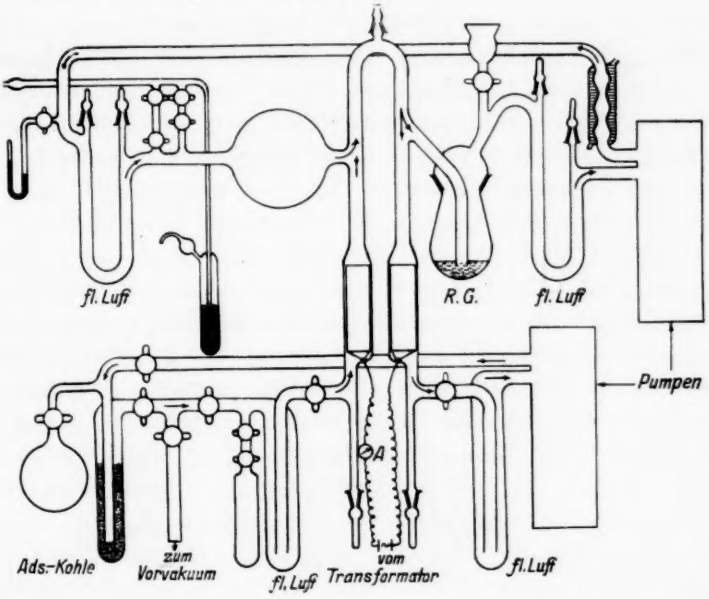


Fig. 1.

Als Entladerohr wurde ein U-förmig gebogenes Glasrohr (siehe Fig. 1) mit einem inneren Durchmesser von 11 mm verwendet. Die Enden erweiterten sich auf 40 mm. In diese waren die Elektroden eingesetzt. Sie bestanden aus 100 mm hohen Aluminiumzylindern

[1]) Vgl. Kroepelin, H. und Vogel, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 684.

von 35 mm Durchmesser und 0·5 mm Wandstärke. Der Abstand im Entladerohr von einer Elektrode zur anderen betrug 70 cm.

Am oberen Ende des Entladerohres sowie unter beiden Elektroden war je ein Glasschliff angesetzt worden, um das Entladerohr leichter reinigen zu können.

Der Entladebogen (E.B.) wurde mit Wechselstrom betrieben, den ein Transformator lieferte, an dessen Primärwindungen 380 Volt lagen. Die Betriebsspannung auf der Sekundärseite betrug 400 bis 2200 Volt bei den benutzten Stromstärken von 90 bis 150 mA.

Zum leichteren Zünden wurde der eine Pol eines Induktoriums zur Mitte des Entladerohres geführt, wo er an der Glaswand befestigt war.

An das Entladerohr waren zwei Kreislaufleitungen angeschlossen. Die eine diente zum Reinigen der Gase, in der anderen wurden die später zu beschreibenden Reaktionen vorgenommen.

Die erste Kreislaufleitung (der Reinigungskreislauf) begann an dem unter den Elektroden angesetzten Verlängerungsrohr. Nach einem Absperrhahn folgte auf eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle eine Quecksilberpumpe aus Hartglas, welche das aus dem Entladerohr gepumpte Gas durch Adsorptionskohle trieb. Von hier gelangte der von der Kohle nicht adsorbierte Teil des Gases nach Durchströmen einer zweiten Quecksilberfalle und eines weiteren Absperrhahnes in das Entladerohr zurück. An den Reinigungskreislauf war ein 1-Literkolben angesetzt, der mit dem benötigten Neon gefüllt war. Durch eine Schleuse konnte die jeweils gewünschte Neonmenge in die Apparatur eingelassen werden. Aus Sparsamkeitsgründen war noch ein zweites Volumen angebracht, in das nach jedem Versuch das Neon zur Aufbewahrung gepumpt wurde. (Die 3·5 Liter fassende Apparatur brauchte für jeden Versuch bei 20 mm Fülldruck etwa 90 cm^3 Edelgas von Normalbedingungen.)

In der zweiten Kreislaufleitung (dem Reaktionskreislauf) waren alle Hähne vermieden worden, um die Strömungsgeschwindigkeit nicht unnötig herabzusetzen. Während im Reinigungskreislauf die Dimensionierung der Rohrweiten eine untergeordnete Rolle spielte, waren bei dem Reaktionskreislauf, in dem es auf schnelles Strömen der Gase ankam, alle Rohre auf mindestens 12 mm Durchmesser gehalten worden. Das im Entladerohr entstandene atomhaltige Gas wurde in das birnenförmige, mit Schliffen versehene, abnehmbare Reaktionsgefäß (R.G.) gepumpt, in dem sich die zu untersuchende

Flüssigkeit befand. Die Entfernung vom Entladerohr bis zum R.G. betrug 22 cm. Dann gelangte das Gas in ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäß. In diesem kondensierten zum Teil die bei der Reaktion aus der Flüssigkeit entweichenden Gase und der Wasserdampf aus. An dem Ausfriergefäß waren Glasschliffe angebracht, um die Reaktionsprodukte der Untersuchung leichter zugänglich zu machen, sei es durch Einlaufenlassen einer Flüssigkeit, welche die Gase absorbierte, oder sei es, daß die Gase in eine Analysenanordnung abgeleitet wurden. Auch konnten die Flüssigkeiten herauspipettiert werden. Betrieben wurde dieser Reaktionskreislauf mit einer eigens für diese Versuche konstruierten einstufigen Pumpe aus Jenaer Hartglas. Ihre Düse war 5 mm weit. Die Pumpleistung betrug z. B. bei 12 mm Gasdruck 670 cm^3/sec. Wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeit der Gase war es nötig, auf der Vorvakuumseite eine verlängerte Wasserkühlung zum Auskondensieren des Quecksilbers anzubringen. Die Pumpe trieb das Gas durch eine Quecksilberfalle und ein 1-Litervolumen in das Entladerohr zurück. Ein Trichter diente zum Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Zum Einlassen des Reaktionsgases diente die im Bilde ersichtliche Anordnung. In die Apparatur waren zwei parallel liegende Schleusen mit 2·79 bzw. 0·81 cm^3 Inhalt eingebaut, deren Volumina durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt waren. Das 1-Litervolumen im Kreislauf ersparte ein zu häufiges Einschleusen. Es war so möglich, mit einem Male größere Mengen Gas für die Reaktion einzulassen, ohne daß der E.B. erlosch. Durch das Volumen wirkte auch das Anwachsen des Druckes beim Einschalten des E.B. infolge Temperatursteigerung nicht störend. Ferner war im Reaktionskreislauf noch ein abgekürztes Quecksilbermanometer zum Bestimmen der jeweiligen Neondrucke angebracht.

Die Apparatur war so aufgebaut, daß der Reinigungskreislauf und der Reaktionskreislauf gleichzeitig benutzt werden konnten.

3. Neon als Trägergas.

Wie eingangs erwähnt, war es das Ziel, im beschriebenen Entladerohr eine Entladung durch Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff bei Drucken bis zu 25 mm *Hg* aufrechterhalten zu können. Dabei wurden einigen Zehntel Millimetern der erwähnten Gase eine bis zu 40mal größere Menge Neon als Trägergas zugesetzt. Neon wurde aus folgenden Gründen gewählt:

Da für die Versuche sehr saubere Edelgase benötigt wurden, so mußte man sie zum Reinigen über Adsorptionskohle kreislaufen lassen. Das Neon hat dem Argon gegenüber den Vorteil, daß es von der Adsorptionskohle bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht merklich adsorbiert wird. Ohne Zusatz von Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff kann man aus der helleuchtenden Entladungsfarbe des Neons auf die Reinheit des E.B. schließen. Dem Helium gegenüber hat Neon den Vorzug, daß seine Betriebsspannung geringer ist.

An der oben beschriebenen Apparatur wurden mit Neon als Trägergas zunächst Gradientenmessungen vorgenommen, bei denen Sonden aus Platindraht angebracht waren, zwischen denen ein statisches Voltmeter (nach BRAUN) geschaltet wurde. Da aber für den Betrieb des E.B. die Spannung zwischen den Elektroden maßgebend ist, sind die folgenden Messungen mit dem unmittelbar an die Klemmen der Elektroden geschalteten Voltmeter gemacht worden. Die Meßreihe wurde bei konstantem Widerstand des Primärkreises durchgeführt, also bei etwas variabler Stromstärke. Es wurde zu der vorhandenen Neonmenge eine kleine, bzw. große Schleuse von 760 mm des jeweilig bezeichneten Gases hinzugefügt, so daß es bei allen beobachteten Neondrucken einen Zusatzdruck von $0{\cdot}202 \pm 0{\cdot}003$, bzw. $0{\cdot}70 \pm 0{\cdot}02$ mm gab. (Bei diesen Messungen war der Reinigungskreislauf natürlich abgeschlossen. Dann betrug das mit Neon gefüllte Volumen 3 Liter.)

Tabelle 1. Abhängigkeit der Entladungsspannung von der Zusammensetzung des Mischgases.

Neondruck	Entladungsspannung in Volt bei						
	reinem Neon	Zusatz von 0·20 mm			Zusatz von 0·70 mm		
		H_2	O_2	N_2	H_2	O_2	N_2
0·0 mm	—	1050	750	1200	1500	1300	1650
6·2 mm	650	1200	1200	1250	1600	1750	1650
10·3 mm	700	1250	1350	1350	1650	1800	1750
14·0 mm	750	1400	1400	1400	1750	1850	1800
20·0 mm	900	1550	1600	1700	1850	1950	2200

Es ergab sich also, daß die Spannung relativ gering anstieg, wenn zu weniger als 1 mm Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff bis zu 20 mm Neon zugefügt wurden.

4. Nachweis der Atome und Bestimmung der Konzentration.

Wood[1]) hatte auf Grund des alleinigen Auftretens der Balmerserie im Spektrum der Wasserstoffentladung gefolgert, daß praktisch sämtliche Moleküle in Atome zerschlagen sein müssen.

Ein zusätzliches Auftreten der H_2-Banden ist (abgesehen von Elektrodennähe) erst bei Drucken zu beobachten, die in der Nähe der Grenze (etwa 2·5 mm) liegen, an der noch eine das Entladerohr ausfüllende Glimmentladung bei 50periodigem Wechselstrom aufrechtzuerhalten ist.

Auch in einer Wasserstoffentladung, der 12 mm Neon zugefügt sind, tritt nur das reine Balmerspektrum auf, wie das beigegebene Photogramm beweist.

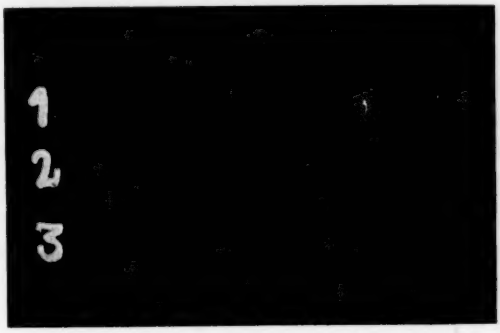


Fig. 2.

Diese drei Aufnahmen sind am E.B. mit einem Glasspektrographen bei 2 Minuten Expositionszeit gemacht worden.

Die Aufnahme 1 zeigt das Spektrum des reinen Wasserstoffes bei 0·20 mm Entladungsdruck. Es erscheint nur die Balmerserie mit den H_α-, H_β-, H_γ- und H_δ-Linien.

Die Aufnahme 2 ist das reine Neonspektrum bei 12 mm Entladungsdruck.

Die Aufnahme 3 zeigt die Linien, die auftreten, wenn in der Entladung nebeneinander die gleiche Wasserstoffmenge wie bei der ersten Aufnahme und die gleiche Menge Neon wie bei der zweiten enthalten sind. Das dritte Spektrum unterscheidet sich vom ersten kaum, auch hier treten nur die H_α-, H_β- und H_γ-Linien auf (H_δ ist auf der Aufnahme nicht mehr sichtbar), von Neonlinien ist nichts zu

[1]) Wood, R. W., loc. cit.

bemerken. Das Neon wird praktisch nicht angeregt, da seine Anregungsspannung mehr als das Doppelte der vom Wasserstoff beträgt. Die Gesamtintensität ist im Spektrum 3 geringer als im Spektrum 1, da der E.B. infolge der etwas höheren Betriebsspannung mit geringerer Stromstärke brannte. Es darf also angenommen werden, daß auch unter diesen Bedingungen praktisch alle Wasserstoffmoleküle in Atome zerschlagen sind.

Ein zusätzliches Auftreten der H_2-Banden erschien auch hier erst, wenn größere Mengen Wasserstoff zugefügt wurden (mehr als 0·7 mm) oder wenn der Neondruck 16 mm überschritt. Aber auch dann war der Wasserstoff noch zum größten Teil in der Entladung in Atome zerschlagen, wie spätere Messungen ergaben.

Das Auftreten des atomaren Sauerstoffes in der Glimmentladung bei Anwesenheit von mehreren Millimetern Neon bewies der in wenigen Sekunden erfolgende Sauerstoffverbrauch durch Ozonbildung, wenn das kurz hinter dem E.B. angebrachte R.G. mit flüssiger Luft gekühlt war. Bei tiefen Temperaturen trat eine bevorzugte Bildung von Ozon ein, die bekanntlich durch Anlagerung eines O-Atoms an ein O_2-Molekül vor sich geht[1]).

Wurde dem reinen Neon Stickstoff zugesetzt, so zeigte sich in den Leitungen das gelbe Stickstoffnachleuchten[2]).

Vom E.B. strömte das atomhaltige Gas in das 22 cm entfernte R.G. Bei der Zirkulationsgeschwindigkeit von 6·15 m/sec (vgl. Messungen, S. 399) brauchte es für diesen Weg etwa $^4/_{100}$ sec bei den für die Versuche üblichen Neondrucken von 12 mm. Eine rechnerische Überlegung zeigt, daß ein beträchtlicher Teil der Atome ins R.G. gelangen mußte, falls die Wandkatalyse ausgeschaltet wurde[3]). Die

[1]) Literatur z. B.: Harteck, P. und Kopsch, U., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327. [2]) Vgl. z. B.: Headrick, L. B. und Duffendack, O. S., Physic. Rev. **37** (1931) 736. Diese Verfasser hatten rein qualitativ festgestellt, daß im Neonentladebogen bei Zusatz von Argon, das durch Stickstoff verunreinigt war, sich allein das Stickstoffleuchten zeigte. [3]) Die Wandkatalyse konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das Entladerohr und das Zuleitungsrohr zum R.G. vor Gebrauch der Apparatur mit 7%iger Phosphorsäure ausgespült wurde. (Nach v. Wartenberg, H. und Schultze, G., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 261.) Auch erwies sich als vorteilhaft, diese Teile der Apparatur mit einem Ventilator zu kühlen, da bekanntlich an Glaswänden von Zimmertemperatur Atome langsamer als an warmen rekombinieren. Außerdem gab die Phosphorsäure (die bei allen Atomarten in der Apparatur verblieb) bei zu großer Erwärmung unerwünschte Wassermengen ab. Sauerstoff-, insbesondere Stickstoffatome sind bekanntlich im allgemeinen weniger empfindlich gegen Wandkatalyse als Wasserstoffatome.

Berechnung ergibt, daß beim Wasserstoff ein *H*-Atom in etwa $^1/_{100}$ sec einen Dreierstoß mit einem zweiten *H*-Atom und einem Neonatom erfährt.

Die Dreierstoßwirksamkeit des Neonatoms ist nicht bekannt[1]). Wäre sie 1, so wäre die Menge des aktiven Wasserstoffes in der Zeit von $^3/_{100}$ sec auf etwa 10% abgeklungen. Nun ist die Dreierstoßwirksamkeit sicher unter 1. Daher ist eine gefundene Atomkonzentration (A.K.) von 26% (vgl. Messungen, S. 399) ein Wert, der auch vom theoretischen Standpunkt wahrscheinlich ist. Analoge Überlegungen können für den Sauerstoff und den Stickstoff angestellt werden. Beim Sauerstoff ist allerdings zu beachten, daß die *O*-Atome auch durch Anlagerung an O_2 zu Ozon verbraucht werden können und daß ferner die Zerstörung des Ozons durch *O*-Atome die Konzentration der *O*-Atome verringert. Aber auch hier stimmte die gemessene A.K. mit der zu erwartenden überein. Beim Stickstoff ist die A.K. geringer, aber man weiß schon durch die Versuche von E. Wrede[2]), daß dieses Gas im Entladerohr nicht vollständig in Atome gespalten wird.

Zur genaueren Bestimmung der A.K. wurde folgender Weg eingeschlagen:

Von den Molekülen der Gase kennt man die Dissoziationswärmen. Falls man also die Atome durch ein geeignetes Verfahren im R.G. zur Vereinigung bringt, so kann man aus der frei werdenden Wärmemenge auf die primär vorhandene A.K. schließen. Es handelt sich nun darum, für die einzelnen Atomarten einen entsprechenden Katalysator zu finden, der im R.G. die Atome quantitativ zu Molekülen katalysiert. Zu diesem Zwecke wurde im Falle des Wasserstoffes und des Sauerstoffes das R.G. versilbert oder verkupfert, im Falle des Stickstoffes verkupfert[3]).

Als Calorimeter wurde ein nach allen Seiten abgeschirmtes, mit Wasser gefülltes Dewar-Gefäß genommen, das über das R.G. geschoben wurde. Die Temperaturablesungen geschahen an einem

[1]) Theorie bzw. Experiment des Dreierstoßes vgl. z. B.: Born, M. und Franck, J., Ann. Physik **76** (1925) 225. Steiner, W. und Wicke, F., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 817. Steiner, W., Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 249. Kassel, L. S., Kinetics of Homogeneous Gas Reactions. S. 76. Chemical Catalog Company. New York 1932. Smallwood, H. M., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1542. [2]) Wrede, E., Z. Physik **54** (1929) 53. [3]) Nach Kneser, H. O., Erg. exakt. Naturwiss. **8** (1929) 229.

Beckmann-Thermometer. Es wurde die Erwärmung des Wasserbades in 10 Minuten bestimmt, wenn bei eingeschaltetem E.B. das reine Neon kreislief, dann diejenige, wenn dem Neon das betreffende Gas zugefügt war. Aus der Differenz der beiden gemessenen Werte ist die Erwärmung durch die Rekombination der Atome zu berechnen.

Zum genauen Bestimmen der A.K. war auch die Kenntnis der Pumpgeschwindigkeit nötig. Diese wurde auf folgende Weise festgestellt.

Statt des R.G. wurde ein unmittelbar an das Entladerohr sich anschließendes Rohr von etwa 1 m Länge und 3·1 cm Durchmesser eingebaut. Die Apparatur wurde mit verschiedenen Drucken von Neon und 0·7 mm Stickstoff oder Sauerstoff gefüllt. Beim Einschalten (bzw. Ausschalten) des E.B. konnte die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der leuchtenden aktiven Gase mit der Stoppuhr gemessen werden, woraus sich dann die Pumpleistung ergab[1]).

Um von allen Zufälligkeiten unabhängig zu sein, wurden die Messungen mit zwei verschiedenen Anordnungen durchgeführt, wobei sich die gleichen Resultate ergaben.

Bei der Rekombination von $12{\cdot}1 \cdot 10^{23}$ Atomen zu 1 Mol Molekülen werden beim Wasserstoff 102·68 kcal[2]), beim Sauerstoff 117·3 kcal[3]) und beim Stickstoff 169·3 kcal[4]) frei.

Die Calorimeterversuche ergaben die Werte, die in der Tabelle 2 zusammengestellt sind. In der ersten senkrechten Spalte sind die untersuchten atomhaltigen Gase mit den betreffenden Neonzusätzen angegeben. Die zweite Spalte gibt die Strömungsgeschwindigkeit, die dritte den aus der Erwärmung des Calorimetergefäßes berechneten Partialdruck der Atome, die vierte den Prozentsatz der im R.G. vorhandenen Atome unter den Molekülen des Reaktionsgases wieder.

[1]) Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß für Stickstoff bei diesen Versuchen bei Drucken über 15 mm (davon etwa 14 mm Neon) die Farbe des Nachleuchtens des atomaren Gases die gelbe wie bei wenigen Millimetern Druck war und nicht etwa eine blaue, wie sie F. Comte (Physik. Z. **14** (1913) 74) bei Drucken über 12 bis 15 mm bei reinem Stickstoff beobachtete. Vgl. auch: Pirani, M. und Lax, E., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **2** (1922) 203. Wegen des Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs siehe unter anderen auch: Lewis, E. P., Ann. Physik **2** (1900) 459. Strutt, R. I., Proc. Roy. Soc. London **85** (1911) 219; **86** (1912) 56, 262; **87** (1913) 179 u. a. Tiede, E. und Domcke, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) 340, 4095. Bonhoeffer, K. F. und Kaminski, G., Z. physik. Chem. **127** (1927) 385. [2]) Beutler, H., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 287. [3]) Paschen, F., Naturwiss. **18** (1930) 752. Frerichs, R., Physic. Rev. **36** (1930) 398. [4]) Herzberg, G. und Sponer, H., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 1.

Tabelle 2.

Reaktionsgas und Neonzusatz	Pumpgeschwindigkeit in cm³/sec	Partialdruck der Atome in mm *Hg*	Atomkonzentration in Proz.
0·70 mm H_2 + 0·0 mm Neon	~ 700	~ 0·60	~ 60
+ 5·5 mm Neon	700	0·29	34
+ 12·0 mm Neon	670[1])	0·21	26
+ 22·0 mm Neon	410	0·08	11
0·70 mm O_2 + 0·0 mm Neon	460	0·20	25
+ 5·5 mm Neon	700	0·14	18
+ 12·0 mm Neon	670	0·13	17
+ 22·0 mm Neon	410	0·10	13
0·70 mm N_2 + 0·0 mm Neon	510	0·02	3
+ 5·5 mm Neon	700	0·07	9
+ 12·0 mm Neon	670	$0{\cdot}07_4$	10
+ 22·0 mm Neon	410	0·07	9

Berechnungsweise.

Es sei der Fall herausgegriffen, bei dem zu 0·7 mm Wasserstoff 5·5 mm Neon zugesetzt waren (siehe Tabelle 2). Das Calorimeter mit 730 cal Wasserwert wurde bei eingeschaltetem E.B. durch die Rekombination der Atome in 10 Minuten um 0·50° erwärmt. Die gemessene Pumpgeschwindigkeit betrug bei 6·2 mm Gesamtdruck 700 cm³/sec.

Es gelangten pro sec ins R.G. bei nicht eingeschaltetem E.B.:

$$n_m = \frac{700 \cdot 0{\cdot}7 \cdot 2{\cdot}7 \cdot 10^{19}}{760} = \mathbf{1{\cdot}74 \cdot 10^{19}}\ \text{Wasserstoffmoleküle}.$$

Der angegebenen Erwärmung des Calorimetergefäßes entspricht eine Energiezufuhr pro sec von: $0{\cdot}50 \cdot 730/600$ cal. $1{\cdot}03 \cdot 10^5$ cal werden bei der Rekombination von $12{\cdot}1 \cdot 10^{23}$ Atomen frei.

$0{\cdot}50 \cdot 730/600$ cal entsprechen also:

$$n_{at} = \frac{12{\cdot}1 \cdot 10^{23} \cdot 0{\cdot}50 \cdot 730}{1{\cdot}03 \cdot 10^5 \cdot 600} = \mathbf{7{\cdot}17 \cdot 10^{18}}\ \text{Atomen},$$

die pro sec im R.G. bei eingeschaltetem E.B. rekombinierten.

Berechnung der Atomkonzentration C:

$$C = \frac{\text{Anzahl der Atome } n_{at}}{\text{Anzahl der Atome } n_{at} + \text{Anzahl der Moleküle } n'_m}$$

[1]) Bei einer Rohrweite von 12·1 mm entspricht dieser Wert einer Pumpgeschwindigkeit von 6·15 m/sec.

Anzahl der durchströmenden Moleküle bei eingeschaltetem E.B.:

$$n'_m = n_m - {}^1/_2\, n_{at}.$$

n_m = Anzahl der durchströmenden Moleküle bei ausgeschaltetem E.B.

$$C = \frac{n_{at}}{n_{at} + n_m - {}^1/_2\, n_{at}} = \frac{n_{at}}{n_m + {}^1/_2\, n_{at}}.$$

$$C = \frac{7{\cdot}17 \cdot 10^{18}}{1{\cdot}74 \cdot 10^{19} + 3{\cdot}585 \cdot 10^{18}} = 0{\cdot}341 = 34\,\%$$

oder Dissoziationsgrad $a = \frac{{}^1/_2\, n_{at}}{n_m} = 0{\cdot}21$.

Der durch die Dissoziation der Moleküle sich ergebende Gesamtdruck beträgt $p = p_0\,(1+\alpha)$, wo $p_0 = 0{\cdot}7$ mm *Hg*. Der Partialdruck der Moleküle ist: $p_m = p_0\,(1-\alpha)$. Dann beträgt der Partialdruck der Atome $p_{at} = p - p_m = 2 \cdot p_0 \cdot \alpha$:

$$p_{at} = 0{\cdot}29 \text{ mm}.$$

Beim Wasserstoff ist die Abnahme der A.K. mit wachsendem Druck am größten. Beim Stickstoff tritt die auffallende Erscheinung auf, daß die A.K. zunächst bei Zufügen von Neon steigt, ein Resultat, das offenbar in Zusammenhang mit den Ergebnissen von Wrede[1]) und Kneser[2]) steht.

Bei den Versuchen mit Lösungen erreichten wahrscheinlich noch mehr Atome das R.G. Wenn nämlich das R.G. so hoch mit der Lösung gefüllt war, daß das Zuleitungsrohr für das atomhaltige Gas in sie eintauchte, so strömte das Gas nicht mit konstanter Geschwindigkeit in das R.G., sondern stoßweise. Jedesmal, wenn der Gasdruck den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit überschritt, wurde das atomhaltige Gas plötzlich schneller aus dem E.B. gerissen. Dies hatte zur Folge, daß auf ihrem Wege ins R.G. weniger Atome rekombinieren konnten. Natürlich gelangten in kurzen Zwischenzeiten keine Atome ins R.G.

Wurde Argon statt Neon als Trägergas verwendet, so war keine Änderung der A.K. zu bemerken.

Eine Erniedrigung der zugesetzten Gasmenge bewirkte eine Erhöhung der relativen A.K., aber nicht der absoluten, auf die es

[1]) Wrede, E., loc. cit., fand eine größere A.K., wenn er den Entladungsdruck des reinen Stickstoffes von 0·5 auf 1·5 mm steigerte. [2]) Kneser, H. O., Ann. Physik **87** (1928) 717. Naturwiss. **16** (1928) 981. Erg. exakt. Naturwiss. 8 (1929) 229. Kneser hatte aus der Abklingungsgeschwindigkeit des Stickstoffleuchtens festgestellt, daß elektrodenlos aktivierter Stickstoff bei Argonzusatz eine größere Lebensdauer hat.

bei den Versuchen ankam. So war bei einem Zusatz von 0·70 mm H_2 zu 12 mm Neon die A.K. zu 26% bestimmt worden, die einem Partialdruck der *H*-Atome von 0·21 mm entsprach. Wurden der gleichen Neonmenge 0·20 mm H_2 zugefügt, so betrug die A.K. zwar 45%, der Partialdruck der *H*-Atome aber nur 0·12 mm.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die gemessene *O*-Atomkonzentration nicht in nennenswerter Weise durch anwesende Ozonmengen beeinflußt worden war, da die O_3-Konzentration nicht beträchtlich sein konnte[1]).

Es wurden Reaktionen mit den Atomen an Flüssigkeiten und wässerigen Lösungen ausgeführt. Dabei wurden die einzelnen Reaktionsprodukte nicht genau untersucht, da es vor allem auf eine Ausarbeit der Methode ankam, um einen Überblick über ihre Anwendbarkeit zu erhalten.

5. Die Arbeitsweise.

Zu Beginn jeder Untersuchung wurde das Entladungsrohr und das Zuleitungsrohr zum R.G. erneut mit Phosphorsäure ausgewaschen, aus der Apparatur die Luft entfernt und dann das Neon eingefüllt. Es strömte so lange durch beide Kreislaufleitungen, bis sich seine reine Entladungsfarbe zeigte und auch die Stromstärke des E.B. reinem Neon entsprach. Sobald dies der Fall war, wurde der Reinigungskreislauf abgestellt, für die Dauer des Einfüllens wurde auch der E.B. abgeschaltet. Dann wurde die Flüssigkeit (etwa 12 cm^3) durch den Trichter eingefüllt, eine Schleuse (= 0·70 mm) des gewünschten Reaktionsgases eingelassen, nach kurzer Zeit hatte es sich mit dem Neon gemischt, dann wurde der E.B. eingeschaltet und die Reaktion begann.

Die einzufüllende Lösung war inzwischen folgendermaßen behandelt worden. Durch Sieden im Vakuum war sie von Luft befreit und dann auf 0° C gekühlt worden. Hiernach wurde sie in das vorgekühlte R.G. eingefüllt. Das Kühlen erwies sich als vorteilhaft, um während des Einfüllens unnötiges Verdampfen zu vermeiden. Das R.G. durfte andererseits nicht zu stark gekühlt werden, da durch den Neonstrom schon ein Verdampfen stattfand, das zu Temperaturerniedrigungen führte, so daß die Flüssigkeit bei zu starker Vorkühlung einfror und damit den Kreislauf verstopfte.

[1]) Vgl. Bonhoeffer und Harteck, Grundlagen der Photochemie. Steinkopf 1933. S. 216.

Der Verbrauch des Gases konnte qualitativ im Falle einer Reaktion an der Farbänderung des E.B., quantitativ am Ansteigen der Stromstärke beobachtet werden. Diese stieg beim Sauerstoff z. B. dann von 90 mA auf 140 mA. Der letzte Wert entsprach der Stromstärke für reines Neon. Die Verbrauchsgeschwindigkeit wurde mit der Stoppuhr gemessen.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Neon in das große Vorratsvolumen abgepumpt und Luft oder trockener Stickstoff in die Apparatur eingelassen.

6. Die chemischen Reaktionen.

Die Untersuchungen wurden mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt.

Bei Einwirkung der Atome auf organische Substanzen wie Glycerin oder Amylalkohol, welche noch einen merklichen Dampfdruck besitzen, stellte sich folgende Schwierigkeit ein.

Durch eine Reihe von Autoren[1]) wurde gezeigt, daß Wasserstoff- und Sauerstoffatome sehr schnell mit den meisten anorganischen und organischen gasförmigen Verbindungen reagieren. Bei unseren Versuchen mit den obenerwähnten organischen Stoffen entstand über der Flüssigkeitsoberfläche ein Reaktionsleuchten, und der E.B. leuchtete sehr schnell in der Farbe, die bei Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen auftritt. Durch die Reaktion der Atome mit den gasförmigen organischen Verbindungen bildete sich offenbar auch Methan, welches durch flüssige Luft nicht ausgefroren wurde und daher beim Kreislaufen des Gases in den E.B. gelangte. Auch der aktive Stickstoff zeigte diesen gleichen Effekt.

Die erwähnten Schwierigkeiten treten bei anorganischen Flüssigkeiten und Lösungen organischer Stoffe in Wasser nicht auf, bei letzteren wohl, weil die durch die Reaktion entstandenen Spaltprodukte (Radikale) in der Lösung bleiben.

Eine tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Reaktionen befindet sich auf S. 405, wo auch die gemessenen Verbrauchsgeschwindigkeiten der zugefügten Gase angegeben sind.

Bei allen Versuchen wurde mit 12 mm Neondruck gearbeitet. Die Lösungen waren $^2/_3$ gesättigt.

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64; Haber-Band (1928) 64. v. Wartenberg, H. und Schultze, G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 1. Geib, K. H. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 1. Harteck, P. und Kopsch, U., loc. cit.

A. Reaktionen mit Wasserstoffatomen.

Wurde Ag_2SO_4 oder $AgNO_3$ hydriert, so fiel kolloidales Silber aus. Reaktionsgleichung:

$$Ag^+ + NO_3^- + H = Ag + H^+ + NO_3^-.$$

Beim Hydrieren von $CuCl_2$ schlug sich an den Rohrwänden sehr schnell metallisches Kupfer nieder, das der Reaktion sofort ein Ende setzte, da sich an ihm die Wasserstoffatome restlos rekombinierten. Reaktionsgleichung:

$$Cu^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,H = Cu + 2\,H^+ + 2\,Cl^-.$$

Aus Sublimat $HgCl_2$ entstand durch das Reduzieren mit Wasserstoffatomen Kalomel Hg_2Cl_2, das wegen seiner schwereren Löslichkeit in der $HgCl_2$-Lösung ausfiel. Die dem Verbrauch des Wasserstoffes entsprechende Salzsäure wurde bei der Titration gefunden. Reaktionsgleichung:

$$Hg^{2+} + 2\,Cl^- + H = {}^1/_2\,(Hg_2Cl_2) + H^+ + Cl^-.$$

Wasserstoffperoxyd reagierte auffallend schnell mit den Wasserstoffatomen. In diesem Falle werden wahrscheinlich die H-Atome in der Gasphase mit dem H_2O_2 reagieren. (Über die vermutlichen Reaktionsgleichungen hat Geib berichtet[1].) Genauere Aussagen über diese Reaktion können erst gemacht werden, wenn deren Kinetik in diesem Zusammenhange eingehender studiert wird.

Wie Leerversuche erwiesen, ist molekularer Wasserstoff völlig wirkungslos auf H_2O_2, denn beim Kreislaufenlassen des Wasserstoffes bei ausgeschaltetem E.B. war nach 30 Minuten noch kein Gasverbrauch bemerkbar.

Weitere Reaktionen mit Wasserstoffatomen siehe Tabelle 3.

B. Reaktionen mit Sauerstoffatomen.

Es gelang, im $FeSO_4$ das zweiwertige Eisen in dreiwertiges mit O-Atomen zu oxydieren. Fe^{3+} wurde mit $KCNS$ nachgewiesen.

In einer Jodkalilösung entstand bei der Reaktion mit O-Atomen J_2 nach der Bruttogleichung:

$$2\,K^+ + 2\,J^- + H_2O + O = J_2 + 2\,KOH\ ^2).$$

Analog gab KBr mit O-Atomen Br_2. Dieses destillierte infolge seiner größeren Flüchtigkeit in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle.

[1]) Geib, K. H., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161. [2]) Diese Reaktion wird zur Zeit genauer untersucht von P. Harteck und K. Stewart.

Ferner fiel in der KBr-Lösung ein weißes Salz aus, welches als $KBrO_3$ identifiziert wurde. Bromat entstand nach:

$$6\,KOH + 6\,Br = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Die entstandene Brom- und Bromatmenge entsprach quantitativ dem verbrauchten Sauerstoff. (Aus 25·11 cm³ Sauerstoff von Normalbedingungen entstanden $0{\cdot}02_4$ g Bromat und $0{\cdot}26_3$ g Brom.)

Wenn $NaCl$ in wässeriger oder alkalischer Lösung oxydiert wurde, so fror Cl_2 in der Falle aus: in der Lösung entstand $NaClO_3$. Die Reaktionsgleichungen sind denen des KBr analog.

Weitere Reaktionen mit Sauerstoffatomen siehe Tabelle 3.

C. Reaktionen mit Stickstoffatomen.

Mit Stickstoffatomen konnte auch bei Neonzusätzen das dunkelbraune Quecksilbernitrid erhalten werden, ein Ergebnis, das schon andere Autoren, z. B. Tiede und Knoblauch[1]), unter ihren Bedingungen erhalten hatten. Auch konnte, wie es schon Kneser[2]) bei seinen Versuchen beobachtete, keine Einwirkung der Stickstoffatome auf Magnesium festgestellt werden.

Bei Einwirkung der Stickstoffatome auf Wasserstoffperoxyd (es wurde ebenso wie bei den Versuchen mit Wasserstoffatomen frisch destilliertes 20%iges genommen), das mit Kalilauge alkalisch gemacht worden war, konnte festgestellt werden, daß durch die Reaktion die Lauge verbraucht wurde.

Mit H_2O, KOH und H_2SO_4 reagierten alle drei Atomarten nicht mit merklicher Geschwindigkeit.

In der Tabelle 3 sind die Zeiten in Minuten angegeben, die für den Verbrauch einer halben Schleuse der verschiedenen Gase notwendig waren. (Eine Schleuse entsprach 0·7 mm zugefügtem Gas.) Bei den meisten Versuchen wurden nacheinander mehrere Schleusen des Reaktionsgases zugesetzt[3]).

[1]) Tiede, E. und Knoblauch, H. G., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1149. Z. Elektrochem. **41** (1935) 526. [2]) Kneser, H. O., Erg. exakt. Naturwiss. 8 (1929) 299. [3]) Die Zeiten wurden folgendermaßen ermittelt: Durch das Hinzufügen der Reaktionsgase zum Neon sank die Stromstärke des E.B. Wurde bei einer Reaktion Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff verbraucht, so stieg die Stromstärke wieder. Die obengenannten Zeiten geben die Minuten an, die verstrichen, bis die Hälfte des Stromstärkeverlustes, der durch das Hinzufügen des Reaktionsgases eintrat, ausgeglichen war. Bei diesen Zeitbestimmungen wurde angenommen, daß die Änderung der Stromstärke des E.B. umgekehrt pro-

Tabelle 3.

Reaktionen an		$^2/_3$ gesättigte Lösung von	Reaktionen mit atomarem	Zeit für den Verbrauch der Hälfte des zugefügten Gases in Minuten	Nachgewiesene Reaktionsprodukte
1. Metallsalzen		Ag_2SO_4	H	6	Ag, H_2SO_4
		$AgNO_3$	H	6	Ag, HNO_3
		$CuCl_2$	H	—	Cu, HCl
		$HgCl_2$	H	3·5	Hg_2Cl_2, HCl
		$FeSO_4$	O	5	Fe^{3+}
2. Halogensalzen		KJ	O	2·5	J_2, KOH
		KBr	O	8	Br_2, $KBrO_3$, KOH
		$NaCl$	O	8	Cl_2, $NaClO_3$, $NaOH$
		NH_4Cl	O	5	NH_4ClO_3, NH_3
3. anderen anorganischen Stoffen		Hydrazinsulfat	O	4·5	—
		Na_2SO_3	H	1	—
		H_2O_2	H	0·7	—
		H_2O_2	N	(9)	HNO_3
4. organischen Stoffen		Natriumoxalat	O	5	CO_2
		Weinsäure	O	5	—

portional dem zusätzlichen Reaktionsgasdruck ist. Die folgenden in der Tabelle 4 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen aber, daß diese Annahme bei geringen zugesetzten Reaktionsgasmengen (bis zu 0·7 mm) nicht streng zutrifft. Aus dieser Tabelle sieht man, daß über die Hälfte des Reaktionsgases verbraucht war, wenn die Stromstärke um den halben Betrag ihrer ursprünglichen Abnahme gestiegen war.

Tabelle 4.

Druck des zu 12 mm Neon zugesetzten Reaktionsgases in mm *Hg* (H_2, O_2 oder N_2)	Entladungsstromstärke in mA für		
	H	O	N
0·00	140·0	140·0	140·0
0·20	119·0	124·0	111·0
0·40	105·0	108·5	102·5
0·60	97·5	100·0	97·5
0·80	90·0	92·5	92·5
1·00	82·5	85·0	87·5

Die in der Arbeit beschriebene Methode kann natürlich auf andere Gase ausgedehnt werden, insbesondere auf Gasgemische, so daß man mit ihrer Hilfe vielleicht neue Aufschlüsse über weniger bekannte Radikale wie OH und NH wird gewinnen können.

Reagierten Wasserstoff und Sauerstoff, bzw. Sauerstoff und Stickstoff bei 12 mm Neonzusatz miteinander, so konnten als Reaktionsprodukte entsprechend NH_3 und NO_2 festgestellt werden.

7. Zusammenfassung.

1. Es ist möglich, in Gasmischungen von etwa 1 mm Wasserstoff oder Sauerstoff oder Stickstoff und Edelgas (Neon) bis 25 mm Glimmentladungen mit Brennspannungen von etwa 2000 Volt aufrechtzuerhalten, denn durch Zufügen des Edelgases ändert sich der Spannungsgradient von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nicht beträchtlich.

2. Aus den Entladebögen kann man die atomhaltigen Gase abpumpen und chemische Reaktionen durchführen.

3. Infolge der hohen Gesamtdrucke ist es möglich, die atomhaltigen Gase auf (wässerige) Lösungen einwirken zu lassen.

Bücherschau.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques. Publiées sous le patronage du Conseil International des Unions Scientifiques et de l'Union International de la Chimie pure et appliquée Institut de Chimie, Paris. Paris: Gauthier-Villars.

Drei Bändchen der Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques Verlag Gauthier-Villars Paris sind kürzlich erschienen und uns zur Besprechung zugesandt worden. Der Unterzeichnete möchte den Berichten der einzelnen Fachleute einige Worte vorausschicken, die allgemein die heutigen „Jahrestabellen" charakterisieren sollen.

Dies Tabellenwerk, das einer auf dem Londoner internationalen Chemie-Kongreß 1909 gegebenen Anregung von Prof. Charles Marie-Paris seine Entstehung verdankt, hat bis zum Kriege in jährlich erscheinenden Bänden möglichst vollständig, aber ohne die Absicht kritisch zu sein, über alle Messungen und deren Ergebnisse im Gebiet von Chemie, Physik, Biologie und chemischer Technologie berichtet, mit ständiger Ausdehnung des Gebietes und mit recht befriedigendem Erfolg. Durch den Krieg ist diese völlig internationale Gemeinschaftsarbeit natürlich unterbrochen worden; danach hat man sich bemüht, seit 1927 auch wieder unter Mitwirkung unserer Landsleute, die Rückstände aufzuarbeiten und mit der alten Berichterstattung wieder den Anschluß an die wissenschaftliche Produktion zu gewinnen.

Das ist nicht gelungen; trotz lebhafter Bemühungen des Herrn Marie, dessen aufopfernde Hingabe an sein Werk die höchste Anerkennung verdient, ist man über den Band X, der über 1930 berichtet, nicht hinausgekommen, in erster Linie, weil die nötigen Kosten trotz aller Zuschüsse von den verschiedenen Ländern und trotz einer kürzlich gegebenen recht erheblichen Beihilfe der Internationalen Chemie-Union, nicht aufzubringen waren. Jetzt hat sich ein neuer Arbeitsausschuß gebildet, dem eine Reihe jüngerer französischer Gelehrter angehört, und der im Einvernehmen mit dem alten internationalen Ausschuß (Deutsches Mitglied Herr W. A. Roth-Braunschweig) und der entsprechenden Kommission der Internationalen Chemie-Union (der der Unterzeichnete angehört) arbeiten will. Er hat den Entschluß gefaßt, die nach dem alten Schema nicht zu beseitigende Lücke der letzten Berichtsjahre zu überbrücken durch Herausgabe einzelner Bändchen, die für diese Zeit Berichte über einzelne aktuelle Arbeitsgebiete bringen, die möglichst konzentriert und kritisch sein sollen und, dadurch einem Bedürfnis der in den Gebieten arbeitenden Fachgenossen entgegenkommend und zu einem mäßigen Preis erhältlich, auch Aussicht haben, gekauft zu werden. Diese Bändchen sollen in Summa die Bände XI und XII der Jahrestabellen darstellen und einschließlich eines Registers 1937 fertig vorliegen; es soll ferner ein Registerband für VI bis X noch 1936 herauskommen, so daß, da der für I bis V schon vorliegt, das ganze Material von 1910 bis 1930, und das in den Einzelbändchen wiedergegebene für 1931 bis 1936 dann einer leichten Übersicht zugänglich ist.

Die Jahrestabellen haben vor 1914 eine Materialsammlung dargestellt, die für die gemessenen Zahlen etwas Ähnliches war, wie das chemische Zentralblatt für den sonstigen Inhalt der Fachliteratur, sicherlich noch mit einigen Kinderkrankheiten behaftet, aber doch durchaus brauchbar. Durch die Unterbrechung ist das verloren

gegangen. Es ist zu hoffen, daß, wenn jetzt der Anschluß an die Gegenwart wiedergewonnen wird, auch diese Nützlichkeit des Unternehmens wieder zutage tritt und damit die Jahrestabellen — auch dank der auf Grund dieses Programms gewonnenen finanziellen Hilfen — wieder ein brauchbares Werkzeug für den Forscher werden.

Wie weit die erschienenen drei Bändchen diese Hoffnung rechtfertigen, das geht aus den folgenden Berichten hervor. *Bodenstein.*

Données Numériques sur la Radioactivité. Physique Nucléaire. Transmutations. Neutrons. Positrons. Par I. Joliot-Curie, B. Grinberg, R.-J. Walen. 1931 à Avril 1936. 57 Pages. Prix (relié) 30.— Fr. = 0.80 £ = 2.— $.

Das vorliegende Bändchen enthält die neueren Daten aus den Gebieten der Radioaktivität und Kernphysik und umfaßt die Arbeiten der Jahre 1931 bis einschließlich April 1936. Die Durcharbeitung ist von I. Joliot-Curie, B. Grinberg und R.-J. Walen ausgeführt worden und stellt die Ergebnisse von etwa 500 Veröffentlichungen zusammen.

Den Anfang bilden die drei natürlichen Umwandlungsreihen (einschließlich von Kalium und Samarium), für die die Spektra der α-, β- und γ-Strahlen mit allen zugehörigen Daten, wie Reichweitemessungen, Geschwindigkeitsänderungen bzw. Absorption beim Durchgang durch Materie usw. unter jeweiligem Hinweis auf die einschlägige Literatur angeführt werden.

Der größte Teil des Bändchens ist einer systematischen Darstellung der künstlichen Umwandlungsvorgänge gewidmet. Es wird zuerst eine sorgfältige Darlegung der verwendeten Begriffe und Abkürzungszeichen gegeben, die zugleich eine Einführung in die Art der Prozesse und die Kenntnisse, die aus ihnen zu gewinnen sind, vermittelt. Die erzielbaren Umwandlungsprozesse für die verschiedenen Elemente sind nach der Aufeinanderfolge der Elemente im periodischen System geordnet, wobei für jedes Element der Reihe nach die Umwandlungen durch α-Strahlen, Deutonen, Protonen und Neutronen behandelt werden.

Den Schluß des Bändchens bilden Angaben über die Eigenschaften der Neutronen und Positronen.

Jeder an den einschlägigen Gebieten Interessierte wird das Erscheinen dieser Zusammenstellung außerordentlich dankbar begrüßen. Aber er wird zugleich bedauern, daß relativ viele Druckfehler sowohl in den Tabellen als in den Literaturangaben unterlaufen sind. So enthält z. B. die Tabelle über die Ionisation eines einzelnen α-Teilchens drei verdruckte Zahlenwerte, die Literaturangabe, auf die bei künstlichen Umwandlungen unter Nr. 268 hingewiesen ist, fehlt ganz; hier und da stimmt bei einer Angabe die angeführte Seitenzahl nicht. Ebenso scheint die die Angabe über das Abzweigungsverhältnis der Actiniumreihe (S. 1) selbst für den mit dem Gebiet Vertrauten kaum verständlich. Diese kleinen Mängel können aber in Zukunft wohl leicht vermieden werden. *Lise Meitner.*

Données Numériques sur le Pouvoir Rotatoire. Par E. Darmois. 1931 à 1934 68 Pages. Prix (relié) 30.— Fr. = 0.80 £ = 2.— $.

In dem vorliegenden Bändchen sind die Zahlenangaben über optische Drehung, welche in den Jahren 1931 bis 1934 veröffentlicht worden sind, gesammelt. Soviel ich feststellen kann, dürfte die Berücksichtigung der Literatur nahezu vollständig sein. Der gesamte Stoff ist in verschiedene Abschnitte eingeteilt.

Einen beträchtlichen Umfang nehmen die Angaben über optische Drehung bei einzelnen Wellenlängen ein. Besonders wertvoll ist ein Abschnitt, in welchem das Drehungsvermögen für besonders gereinigte Substanzen zusammengestellt ist.

Der Abschnitt über Rotationsdispersion beschränkt sich auf Zahlenangaben bei verschiedenen passend gewählten Wellenlängen. Dabei sind die Versuchsdaten benutzt, die von den betreffenden Autoren in Form von Tabellen mitgeteilt sind. Ergebnisse, welche als Rotationskurven und nicht gleichzeitig als Tabellen veröffentlicht sind, wurden nicht bearbeitet, jedoch qualitativ erwähnt. Der Verzicht auf die Wiedergabe von Kurven ist zu bedauern; denn infolge dieses Verzichtes wird der Inhalt von besonders sorgfältigen und umfassenden Messungen in besonders spärlicher Weise vermittelt.

Wenn dies vielleicht aus Rücksicht auf die Kosten einer solchen Wiedergabe verständlich ist, so wäre einem anderen Mangel ohne Mehrkosten abzuhelfen gewesen. Die einigen hundert Literaturhinweise sind in einer Reihenfolge (Bezifferung) gebracht, deren Bedeutung nicht verständlich und für den Gebrauch nicht zweckmäßig ist. Sehr oft erinnert man sich, daß ein bestimmter Autor über ein Gebiet gearbeitet hat. Wenn nun das Literaturregister nach den Autornamen geordnet wäre, so würde die Zusammenstellung die Möglichkeit bieten, die betreffenden Arbeiten leicht und rasch nachzuschlagen. Diese Möglichkeit hätte, ohne besonders viel Arbeit zu machen, die Brauchbarkeit des Bändchens wesentlich erhöhen können und mag für die Fortsetzung der Sammlung empfohlen werden.

Ein weiterer Abschnitt gibt eine Zusammenstellung über Razemattrennung. Er ist für das praktische Arbeiten mit optisch aktiven Stoffen sicherlich von großem Nutzen.

Abgesehen von der nicht voll befriedigenden Wiedergabe der die Rotationsdispersion betreffenden Angaben und dem genannten Mangel des Registers darf die Zusammenstellung als wohl gelungen und das Ganze als sehr nützlich empfohlen werden. *Werner Kuhn.*

Données Numériques sur l'Effet Raman. Spectres. Intensités. Modes de Vibration. Par M. Magat. 1931 à 1934. 112 Pages. Prix (relié) 45.— Fr. = 0.120 £ = 3.— $.

Inhaltsübersicht: I. Anorganische Substanzen (Elemente, anorganische Moleküle, Elektrolyte, Komplexe) S. 2 bis 19. II. Organische Substanzen (1. aliphatische, 2. aromatische, 3. heterocyclische Körper) S. 20 bis 102. III. Theoretischer Teil (Schwingungsformen) S. 103 bis 110. — Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie, die vor dem Jahre 1931 gewonnen wurden, sind in Bd. VIII/1 S. 466 bis 469, IX S. 336 bis 349, X/1 S. 290 bis 306 der „Tables Annuelles" zu finden. Die Riesenarbeit, die in den Jahren 1931 bis 1934 geleistet wurde, wurde in dem zur Besprechung vorliegenden Bande gesammelt. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis erleichtert das Auffinden der bearbeiteten Substanzen. Zu jeder derselben ist die vollständige Literatur (1931 bis 1934) angegeben, sowie die Messungen (Frequenz, Intensität, gegebenenfalls Polarisation) jenes Autors, der die meisten Raman-Linien mitgeteilt hat; in diesem Spektrum sind jene Frequenzen fett gedruckt, die von mindestens zwei Autoren unabhängig festgestellt wurden und gegebenenfalls Ergänzungen aus den Angaben anderer Autoren angebracht. — Dieses Verfahren ist zwar ziemlich frei von der Willkür des Bearbeiters, doch scheint es dem Referenten mehr eine statistische, als eine kritische Sichtung des Beobachtungs-

materials zu bedeuten. Dies soll nur eine Feststellung, kein Vorwurf sein; denn es ist fraglich, ob eine kritische Sichtung nach allgemeinen Grundsätzen derzeit überhaupt möglich ist. — Jeder, der mit RAMAN-Effekt zu tun hat, wird solche umfassende Bearbeitungen willkommen heißen. Allerdings glaubt der Referent, daß der Wert des vorliegenden Berichtes wesentlich gewonnen hätte, wenn er schneller der Benutzung übergeben worden wäre. Die Literatur ist bis etwa Ende 1934 berücksichtigt; in der Zwischenzeit sind rund 200 Arbeiten und ungefähr 800 Spektren veröffentlicht worden. Es darf erwartet werden, daß das in Zukunft besser wird. *K. W. F. Kohlrausch.*

J. C. Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik und Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Redigiert von Prof. Dr. HANS STOBBE. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936. Bd. VI: 1923 bis 1931. I. Teil. A bis E. LXXII, 696 S. Geh. 85.— RM.

Der VI. Band des POGGENDORFFschen Handbuches, dessen erste zwei Bände im Jahre 1858 herauskamen und „Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen" von Forschern enthielten, die auf dem im Titel gekennzeichneten Gebiete tätig waren, liegt nun in seinem 1. Teil vor. Die seit 1858 erschienenen Bände haben in lückenloser Reihe über die Folgezeiten berichtet. Der jetzige Band VI (1923 bis 1931, Buchstabe A bis E, 696 Seiten) wird in seinem Umfange seinen Vorläufer Band V (1904 bis 1922, 1423 Seiten) wesentlich übertreffen. Das liegt zum Teil daran, daß die Bearbeitung des Bandes V in sehr ungünstige Zeiten fiel, die besonders eine vollständige Erfassung des ausländischen Gelehrtentums verhinderten. Im wesentlichen aber ist es in dem großen Anschwellen der naturwissenschaftlichen Literatur seit dieser Zeit begründet (Berücksichtigung von 3500 an Stelle von 250 Zeitschriften). Ein Blick in den Band genügt, um die ungeheuere Arbeit erkennen zu lassen, die hier bewältigt worden ist, und Stichproben überzeugen von der Vollständigkeit der Angaben. Jeder der genötigt ist, sich über die Persönlichkeit und literarische Produktion irgendeines namhaften exakten Naturwissenschaftlers oder Mathematikers der Jetztzeit zu unterrichten, wird in dem neuen Bande eine wertvolle Hilfe finden. *K. F. Bonhoeffer.*

Biltz, H., Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 13. und 14. Aufl. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. IV, 64 S. 8 Abb. im Text. 8°. Geb. 3.20 RM.

Die neue (13./14.) Auflage dieses Buches weist gegenüber der vorhergehenden, die in Bd. 147, S. 400 besprochen worden ist, keine tiefer greifenden Änderungen auf. Es erscheint daher gerechtfertigt, hier nur auf das Erscheinen einer neuen Bearbeitung des weit verbreiteten und von vielen Chemikern sehr geschätzten Werkchens aufmerksam zu machen. *W. Böttger.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 37. 1200.